

**SALİSİLALDEHİT'TEN ELDE EDİLEN  
BAZI SCHİFF BAZLARININ YAPISAL  
ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI  
KIRINIMI YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

**ABDULLAH AKKAYA  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

TC  
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SALİSİLALDEHİT'TEN ELDE EDİLEN BAZI SCHIFF BAZLARININ  
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE  
İNCELENMESİ

ABDULLAH AKKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI

AKADEMİK DANIŞMAN  
Prof. Dr. İsmet ŞENEL

SAMSUN-2008

## ÖZET

Bu teze konu olan (E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), (E)-2-[(2-Metilfenilimino)metil]-4-bromofenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), (E)-4-Bromo-2-((2-Bromofenilimino)metil)fenol ( $C_{13}H_9Br_2NO$ ), (E)-2-metil-6-[(3-(triflorometil)fenilimino)metil]fenol ( $C_{15}H_{12}NOF_3$ ) ve (Z)-N-(2-((5-metoksi-6-okzosiklohekza-2,4-dienilidene)metilamino)etil)-4-metilbenzensulfonamid ( $C_{17}H_{16}N_2O_4S$ ) kristallerinin yapı analizleri tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle yapılmıştır.

(E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol (I) molekülünün birim hücre parametreleri  $a=6.2637(5)\text{Å}$ ,  $b=13.8902(11)\text{Å}$ ,  $c=14.3678(15)\text{Å}$  ve  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  dir.

Bu kristalin birim hücresi ortorombik  $P2_12_12_1$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda elde edilen güvenilirlik faktörü R, 0.037 olarak elde edilmiştir. Molekülde bulunan C-O tek bağı, C=N çift bağı ve O-H...N molekül içi hidrojen bağı yapının enol-imin formda olduğunu doğrulamaktadır. Flack parametresinin arıtım sonundaki değeri 0.02(1) dir ve bu değer kristalin rasemik ikiz olduğuna işaret etmektedir. O-H...N molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifini oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra moleküller arası C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşmeleri molekülün [010] doğrultusunda paketlenmesini sağlamaktadır. Molekül,  $0.44(16)^\circ$  lik dihedral açıyla yaklaşık düzlemseldir.

$C_{14}H_{12}BrNO$  (II) molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=15.9411(9)\text{Å}$ ,  $b=4.6126(2)\text{Å}$ ,  $c=17.3171(11)\text{Å}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ , ve  $\beta=103.810(5)^\circ$  dir. Bu kristalin birim hücresi monoklinik  $P21/c$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda elde edilen güvenilirlik faktörü R, 0.060 olarak elde edilmiştir. Molekül, enol-imin tautomerik formda kristallenmiştir. Kristal paketlenmesi van der Waals etkileşmesiyle sağlanmıştır. Halkalar  $3.26(2)^\circ$  dihedral açıyla yaklaşık olarak düzlemseldir.

$C_{13}H_9Br_2NO$  (III) molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=7.4557(3)\text{Å}$ ,  $b=11.9646(5)\text{Å}$ ,  $c=28.2361(10)\text{Å}$  ve  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  dir. Bu kristalin birim hücresi ortorombik  $Pbca$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda elde edilen güvenilirlik faktörü R, 0.031 olarak elde edilmiştir. Molekül, enol-imin tautomerik formda olduğunu doğrulayan O-H...N molekül içi hidrojen bağına sahiptir. Bunun yanı sıra kristalde 3 boyutta ac düzlemi boyunca paketlenmeyi sağlayan C-H... $\pi$  moleküller arası etkileşmeleri vardır. Molekül, benzen halkaları arasındaki  $5.13(10)^\circ$  lik açıyla yaklaşık düzlemseldir.

$C_{13}H_{10}NOF_3$  (IV) molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=6.1462(4)\text{Å}$ ,  $b=14.2873(8)\text{Å}$ ,  $c=14.8352(13)\text{Å}$  ve  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 'dir. Bu kristalin birim hücresi ortorombik  $P2_12_12_1$  uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü R, 0.076 olarak elde edilmiştir. Yapı enol-imin tautomerik formdadır. Yapıdaki bazı atomlar düzensizliğin neden olduğu yüksek yer değiştirme parametrelerine sahiptir ve  $CF_3$  grubundaki flor atomlarında rotasyonel düzensizlik gözlenmiştir.  $\pi\dots\pi$  etkileşmeleri birbirleriyle simetri ilişkilidir ve tabakaların [100] doğrultusu boyunca paketlenmesini sağlar. Molekülde benzen halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı,  $2.24(23)^\circ$ 'dir.

$C_{17}H_{16}N_2O_4S$  (V) molekülünün birim hücre parametreleri,  $a=7.0840(8)\text{Å}$ ,  $b=10.9393(13)\text{Å}$ ,  $c=12.1741(14)\text{Å}$ ,  $\alpha=80.328(9)^\circ$ ,  $\beta=75.363(9)^\circ$  ve  $\gamma=77.805(9)^\circ$ 'dir. Bu kristalin birim hücresi triklinik P-1 uzay grubuna aittir. Arıtım sonucunda güvenilirlik faktörü R, 0.046 olarak elde edilmiştir. Bağ uzunlukları dikkate alındığında yapının keto-amin formda olduğu görülür. Yapıda Schiff bazları için karakteristik olan molekül içi N-H...O hidrojen bağının yanı sıra moleküller arası N-H...O hidrojen bağları da gözlemlendi. Molekül içi bağ S(6) halka motifini oluştururken moleküller arası N-H...O hidrojen bağları  $R^2_2(20)$ ,  $R^2_2(10)$   $R^2_2(6)$  dimerlerini oluşturmaktadır. Molekül C8, C9, N2 ve S1 atomlarında oluşan torsiyon nedeniyle U şeklindedir. İki halka arasındaki dik uzaklık  $4.328\text{Å}$  ve oluşturdukları düzlemler arasındaki açı  $37.99(9)^\circ$ 'dir.

**Anahtar Kelimeler:** Tek kristal X-ışını kırınımı, Schiff bazları, keto-enol tautomerisi,  $\pi\dots\pi$  ve  $\pi$ -halka etkileşmesi

**ABSTRACT**

In this study, the Schiff base crystals of “(E)-2-[(3-Bromophenylimino)methyl]-6-methylphenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), (E)-2-[(2-Methylphenylimino)methyl]-4-bromophenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), (E)-4-Bromo-2-((2-Bromophenylimino)methyl)phenol ( $C_{13}H_9Br_2NO$ ), (E)-2-methyl-6-[(3-(trifluoromethyl)phenylimino)methyl]phenol ( $C_{15}H_{12}NOF_3$ ) and (Z)-N-(2-((5-methoxy-6-oxocyclohexa-2,4-dienylidene)methylamino)ethyl)-4-methylbenzenesulfonamide ( $C_{17}H_{16}N_2O_4S$ ) have been determined by x-ray diffraction method. Atomic parameters were refined by least squares and Fourier techniques.

The unit cell parameters of the first molecule  $C_{14}H_{12}BrNO$ , (I) are  $a=6.2637(5)\text{\AA}$ ,  $b=13.8902(11)\text{\AA}$ ,  $c=14.3678(15)\text{\AA}$  and  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the orthorhombic  $P2_12_12_1$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (I) have been obtained as 0.037. The molecule has C-O single bond, C=N double bond and intra-molecular N-H...O hydrogen bond which confirm the molecule adopts the enol-imine form. In the end of refinement procedure, value of Flack parameter is 0.02(1) and this value indicates racemic twinning. Intra-molecular N-H...O hydrogen bond generates S(6) ring motif. In addition to intra-molecular hydrogen bonds, C-H... $\pi$  and  $\pi$ ... $\pi$  interactions pack the structure along the [010] direction. The molecule is planar, with a dihedral angle of  $0.44(16)^\circ$  between the aromatic rings.

The unit cell parameters of molecule  $C_{14}H_{12}BrNO$ , (II) is  $a=15.9411(9)\text{\AA}$ ,  $b=4.6126(2)\text{\AA}$ ,  $c=17.3171(11)\text{\AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta=103.810(5)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the monoclinic  $P2_1/c$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (II) have been obtained as 0.060. The molecule adopts enol-imine tautomeric form. Crystal stabilized by van der Waals interactions. The rings of the molecules are approximately planar with dihedral angle  $3.26(2)^\circ$ .

The unit cell parameters of molecule  $C_{13}H_{10}BrNO_2$ , (III) are  $a=7.4557(3)\text{\AA}$ ,  $b=11.9646(5)\text{\AA}$ ,  $c=28.2361(10)\text{\AA}$ , and  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the orthorhombic  $Pbca$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (III) have been obtained as 0.031. The molecule has a intra-molecular O-H...O hydrogen bond which confirm the molecule adopts the enol-imine tautomerism. The molecule has also intra-molecular C-H... $\pi$  interactions. The molecule is approximately planar with dihedral angle of  $5.13(10)^\circ$  between aromatic rings.

The unit cell parameters of molecule  $C_{13}H_{10}FNO_2$ , (IV) are  $a=6.1462(4)\text{\AA}$ ,  $b=14.2873(8)\text{\AA}$ ,  $c=14.8352(13)\text{\AA}$  and  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the orthorhombic  $P2_12_12_1$  space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (IV) have been obtained as 0.076. The molecule adopts the enol-imine tautomeric form. High s.u. values and high displacement parameters of some atoms in the molecule are likely caused by disorder and the  $CF_3$  group shows rotational disorder.  $\pi\cdots\pi$  interactions is symmetry related and packs the layers through [100] direction. In the molecule dihedral angle between benzene rings is  $2.24(23)^\circ$

The unit cell parameters of molecule ( $C_{13}H_{10}ClNO_2$ ), (V) are  $a=7.0840(8)\text{\AA}$ ,  $b=10.9393(13)\text{\AA}$ ,  $c=12.1741(14)\text{\AA}$ ,  $\alpha=80.328(9)^\circ$ ,  $\beta=75.363(9)^\circ$  and  $\gamma=77.805(9)^\circ$ . The unit cell of this crystal is in the triclinic P-1 space group. In the result of refinement, reliability factor (R) of molecule (V) have been obtained as 0.046. Compound (V) exists primarily as the keto-amine tautomer as indicated by the bond lengths. In the structure, in addition to N-H...O hydrogen bonds which is characteristic for Schiff bases, intramolecular N-H...O bonds was also observed. Inter-molecular N-H...O bonds generate  $R^2_2(20)$ ,  $R^2_2(10)$   $R^2_2(6)$  motifs while inter-molecular bond generates S(6) ring motif. Molecule shape likes U because of occurring torsion in C8, C9, N2 and S1. Distance between the two rings is  $4.328\text{\AA}$  and the dihedral angle between the planes of these rings  $37.99(9)^\circ$ .

**Keywords:** Single crystal X-ray diffraction, Schiff base, keto-enol tautomerism,  $\pi\cdots\pi$  and  $\pi$ -ring interactions

## TEŞEKKÜR

Öncelikle, bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olup yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. İsmet ŞENEL'e teşekkür ederim.

Deneysel verilerin elde edilmesi ve değerlendirilmesi konusunda yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e teşekkür ederim.

Kristallerin temini ve karşılaştığım sorunların çözümü konusunda bilgi ve tecrübesiyle çalışmam boyunca yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Erbil AĞAR'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Ara. Gör. Hande PETEK'e, Ara. Gör. Ersin TEMEL'e, ve Ara. Gör. Onur ŞAHİN'e ve bugüne kadar her konuda sabırla destekleyen canım aileme ve bir kez daha teşekkür ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KRİSTAL YAPI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Birim Örgü Hücresi.....	3
2.2. Örgü Çeşitleri.....	4
2.3. Kristal Doğrultu ve Düzlemleri: Miller İndisleri.....	6
2.4. Ters Örgü.....	6
2.5. Nokta Grupları.....	7
2.5.1. Dönme Simetri Öğeleri.....	8
2.5.1.1. Özdeşlik Simetri Elemanı.....	8
2.5.1.2. Dönme Simetri Elemanı.....	8
2.5.1.3. Ayna Simetri Elemanı.....	8
2.5.1.4. Terslenme Simetri Elemanı.....	9
2.6. Uzay Grupları.....	9
<b>3. BRAGG YANSIMASI VE BU YANSIMANIN ŞİDDETİNİ</b>	
<b>ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....</b>	<b>10</b>
3.1. X-Işınları.....	10
3.2. X-Işınlarnın Bir Örgüyle Etkileşimi: Bragg Kanunu.....	11
3.3. Kristal Yapı Faktörü.....	13
3.4. X-Işınlarnı Şiddetini Etkileyen Faktörler.....	16
3.4.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi.....	16
3.4.2. Kutuplanma Düzeltmesi.....	16
3.4.3. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi.....	17



3.4.4. Soğurma Faktörü Düzeltmesi.....	21
3.4.5. Anormal Saçılma Düzeltmesi.....	21
3.5. X-Işınları Şiddetinin Dağılım Olasılığı.....	22
3.6. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu.....	31
3.7. Patterson Fonksiyonu.....	35
3.8. Ağır Atom Yöntemi.....	36
3.9. Direkt Yöntemler.....	40
3.10. Eşitsizlik İlişkileri.....	40
3.10.1. Harker-Kasper	
Eşitsizliği.....	40
3.10.2. Karle-Hauptman Eşitsizliği.....	43
3.10.3. Kristal Yapı Faktörleri Arasındaki İşaret İlişkisi.....	45
<b>4. KRİSTAL YAPI ARITIM YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>48</b>
4.1. Mutlak Ölçek ve Sıcaklık Faktörü'nün Belirlenmesi.....	48
4.2. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi.....	49
4.3. Elektron Yoğunluğu Sentezi Yöntemi İle Arıtım İşlemi.....	51
4.4. En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım İşlemi.....	52
<b>5. KİMYASAL TANIMLAR.....</b>	<b>57</b>
5.1. Schiff Bazları.....	57
5.2. Hidrojen Bağları.....	58
5.3. $\pi$ -Halka (ring) etkileşmeleri (X-H... $\pi$ ).....	60
5.4. $\pi$ ... $\pi$ Etkileşmeleri.....	61
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>62</b>
6.1. STOE IPDS II Kırınımmetresi.....	63
6.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) Schiff Bazı Kristali.....	65
6.2.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) Kristalinin Elde Edilişi.....	65
6.2.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	65
6.3. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) Schiff Bazı Kristali.....	69
6.3.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) Kristalinin Elde Edilişi.....	69
6.3.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	69

6.4. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO (III) Schiff Bazı Kristali.....	73
6.4.1. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO (III) Kristalinin Elde Edilişi.....	73
6.4.2. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO (III) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	73
6.5. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) Schiff Bazı Kristali.....	76
6.5.1. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) Kristalinin Elde Edilişi.....	76
6.5.2. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	76
6.6. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) Schiff Bazı Kristali.....	81
6.6.1 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) Kristalinin Elde Edilişi.....	81
6.6.2 C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı.....	81
<b>7. TARTIŞMA.....</b>	<b>86</b>
7.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) Kristali.....	86
7.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) Kristali.....	90
7.3. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NOBr <sub>2</sub> (III) Kristali.....	93
7.4. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) Kristali.....	96
7.5. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) Kristali.....	99
<b>8. SONUÇ.....</b>	<b>104</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>106</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>109</b>

**SİMGELER DİZİNİ**

$hkl$	: Miller İndisleri
$\lambda$	: X-Işını Dalgaboyu
$\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$	: Birim Hücre Parametreleri
$M$	: Molekül Ağırlığı
$D_x$	: Kütlesel Yoğunluk
$I$	: X-Işını Şiddeti
$F$	: Yapı Faktörü
$f$	: Atomik Saçılma Faktörü
$U$	: Birimsel Yapı Faktörü
$\mu$	: Çizgisel Soğurma Katsayısı
$B$	: Sıcaklık Katsayısı
$L$	: Lorentz Faktörü
$P$	: Kutuplanma Faktörü
$\rho$	: Elektron Yoğunluğu Dağılım Fonksiyonu
$R$	: Güvenilirlik Katsayısı
$R_w$	: Ağırlıklı Güvenilirlik Katsayısı
$W$	: Ağırlık Fonksiyonu

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. İki boyutlu bir kristal.....	3
Şekil 2.2. Örgü öteleme vektörleri ve aralarındaki açılar.....	3
Şekil 2.3. (3 2 6) düzleminin Miller indisleri: (4 3 6)'dır.....	6
Şekil 3.1. 35kV potansiyel fark altında Molibden spektrumu.....	10
Şekil 3.2. X-ışını tüpünün şematik gösterimi.....	11
Şekil 3.3. Bir kristalin paralel düzlemlerinden X-ışınlarının yansımaları.....	12
Şekil 3.4. Yapı faktörünü oluşturan bileşenlerin faz diyagramı.....	14
Şekil 5.1. Keto-amin form.....	57
Şekil 5.2. Enol-imin form.....	57
Şekil 5.3. Zwitteriyonik form.....	57
Şekil 5.4. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları.....	59
Şekil 5.5. Birbirine hidrojen bağıyla bağlanmış iki molekül.....	59
Şekil 5.6. Bir molekülde C-H... $\pi$ etkileşmesi.....	60
Şekil 5.7. İki molekül arasında halkaların $\pi$ ... $\pi$ etkileşmesi.....	61
Şekil 6.1. STOE IPDS II kırınım metresinin görünümü.....	63
Şekil 6.2. İki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi.....	64
Şekil 6.3. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) molekülünün şematik gösterimi.....	65
Şekil 6.4. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) molekülünün şematik gösterimi.....	69
Şekil 6.5. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO (III) molekülünün şematik gösterimi.....	73
Şekil 6.6. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) molekülünün şematik gösterimi.....	76
Şekil 6.7. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) molekülünün şematik gösterimi.....	81
Şekil 7.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.....	86
Şekil 7.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) kristalinin birim hücre istiflenmesi.....	87
Şekil 7.3. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.....	90
Şekil 7.4. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) kristalinin MERCURY programıyla çizilmiş birim hücre istiflenmesi.....	91
Şekil 7.5. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NOBr <sub>2</sub> (III) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.....	93

Şekil 7.6. $C_{13}H_9NOBr_2$ (III) kristalinin ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş birim hücre istiflenmesi.....	94
Şekil 7.7. $C_{15}H_{12}NOF_3$ (IV) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı.....	96
Şekil 7.8. $C_{15}H_{12}NOF_3$ ( IV ) kristalinin PLUTON programı kullanılarak çizilmiş birim hücre istiflenmesi.....	97
Şekil 7.9a. $C_{17}H_{16}N_2O_4S$ (V) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %30 olasılıklı çizilmiş bir diyagramı.....	98
Şekil 7.9b. $C_{17}H_{16}N_2O_4S$ ( V ) kristalinde hidrojen bağlarının oluşturduğu motifler ve sembolleri.....	99
Şekil 7.10. $C_{17}H_{16}N_2O_4S$ ( V ) kristalinin birim hücre istiflenmesi.....	100

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve uzay örgüleri.....	5
Çizelge 2.2. Düzlem ve ters örgü parametreleri arasındaki ilişki.....	7
Çizelge 6.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	66
Çizelge 6.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	67
Çizelge 6.3. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	68
Çizelge 6.4. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	72
Çizelge 6.5. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO (III) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	74
Çizelge 6.6. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO (III) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	75
Çizelge 6.7. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	77
Çizelge 6.8. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	79
Çizelge 6.9. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları.....	82
Çizelge 6.10. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>eş</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	84
Çizelge 7.1. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi(Å, °).....	88
Çizelge 7.2. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (I) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	88
Çizelge 7.3. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) kristalindeki molekül içi hidrojen bağının geometrisi.....	91
Çizelge 7.4. C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO (II) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları.....	92
Çizelge 7.5. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NOBr <sub>2</sub> (III) kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °).....	94
Çizelge 7.6. C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NOBr <sub>2</sub> (III) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları(°).....	94
Çizelge 7.7. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) kristalinde moleküller arası etkileşimlerin geometrisi (Å, °).....	98

Çizelge 7.8. C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub> (IV) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları.....	98
Çizelge 7.9. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °).....	101
Çizelge 7.10. C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S (V) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	102

## 1. GİRİŞ

W.L. Bragg'ın Cambridge üniversitesinde öğrenci iken çinko sülfürün yapısını ortaya çıkaran ilk çalışmasından sonra; 1. ve 2. Dünya Savaşları boyunca yavaşlamasına rağmen hem deneysel araçlar ve yöntemlerdeki hem de teorik yaklaşımlarda atılan önemli adımlar önemli bir ilerlemenin ve fiziğin yeni bir alanı olan kristalografinin doğuşuyla sonuçlandı.

Bu spektroskopik inceleme yönteminin gelişme sürecinin ilk başlarında X-ışınlarının bir kristalden kırınımı W.H. Bragg ve W.L. Bragg (1913) tarafından sıradan bir teknik olan X-ışını tüpü ve dönebilen bir tabla üzerine oturtulmuş kaya tuzu kristalinden kaydedildi. Kırınıma uğrayan X-ışınının tespiti için de bir iyonlaşma odası kullanıldı. Aynı yıl Fransa'da M. de Broglie dönen kristal ve sabit fotografik plakalarla bu işlemi yaptı; ki bu işlem dönen kristalden elde edilen X-ışını spektrumunun daha keskin ve daha iyi tanımlanabilmesine olanak sağlamaktaydı. Son derece dinamik olan bu alan kısa sürede biyolojinin, materyal biliminin, mineralolojinin, mühendislik ve fiziğin önemli bir parçası olmayı başardı. Üç boyutta nicel olarak o zamana kadar belirlenemeyen atomik mesafeler ve bağ açılarının belirlenmesi süper sterokimyanın başlangıcı oldu. Bu başlangıç pek çok biyolojik süreci moleküler düzeyde anlamının ve bu süreçlerin nasıl değişim gösterdiğini ortaya çıkarmanın kimyasal ve endüstriyel alandaki bağ problemlerini çözmenin anahtarı olmuştur.

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle verdiği su çekme tepkimelerinin ürünleridir ve ilk defa 1869 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). Schiff bazları 1932 yılında koordinasyon kimyası alanına ilk olarak girmiş daha sonra da bu alanla ilgili literatürde sık sık karşımıza çıkmışlardır. Bu teze konu olan beş bileşikteki azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır ve maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. Biyolojik süreçlerde ortaya çıkan, ilaç bilimi ve koordinasyon kimyası alanında oldukça fazla çalışma konusu olmuş Schiff bazlarının bu özelliklerinin yanı sıra metal yakalama yeteneği (Calligaris, 1987) ve proton tautomerisi göstermesi sahip olduğu en önemli özelliklerdendir (Moustakali, 1978; Hadjoudis, 1987 ve Xu, 1994).

Bu tezde incelenen 5 yapı (E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), (E)-2-[(2-Metilfenilimino)metil]-4-bromofenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), (E)-4-Bromo-2-((2-Bromofenilimino)metil)fenol ( $C_{13}H_9Br_2NO$ ), (E)-2-metil-6-[(3-(triflorometil)fenilimino)metil]fenol ( $C_{15}H_{12}NOF_3$ ) ve (Z)-N-(2-((5-metoksi-6-okzosikloheksa-2,4-dienilidene)metilamino)etil)-4-metilbenzensulfonamid



(C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S) Schiff bazı türevleri olup (E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol ve (E)-2-metil-6-[(3-(triflorometil)fenilimino)metil]fenol bileşikleri Acta Crystallography Section E’de yayınlanmıştır. Diğer yapılar da yayınlanma aşamasına gelmiştir.

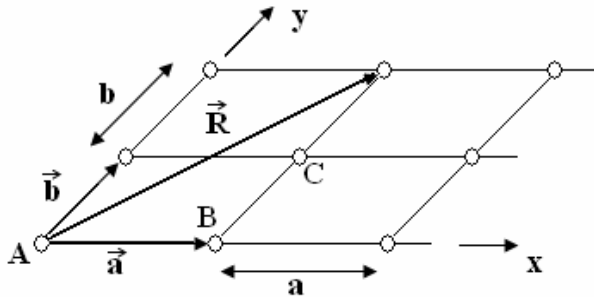
Bu tezde ele alınan tüm kristal yapılar tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle incelenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu tezin deneysel kısmında (Bkz. 6. Bölüm) belirtilen sentez aşamalarının sonunda elde edilen kristaller arasından en uygun olanları veri toplama sürecine dahil edildi. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü bünyesinde bulunan STOE IPDS II kırınım metresiyle toplanmıştır. Yapı çözümü sırasında WinGX (Farrugia, 1999) paketi içindeki SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yazılımı kullanılmıştır. Çözülen yapıların arıtımı sırasında ise SHELXL-97 yazılımından yararlanılmıştır. Bulunan sonuçları görsel hale getirmekte ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLATON (Spek, 1990) ve MERCURY yazılımları kullanılmıştır.

## 2. KRİSTAL YAPI

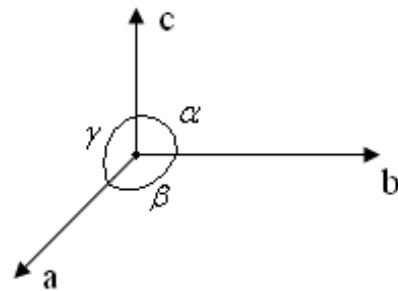
Kristal, atomların belirli bir düzen içerisinde bir araya gelerek ortaya koydukları yerleşim düzeninin, üç boyutlu tekrarı ile oluşur. 18. yüzyıldan sonra epeyce çalışma yapılmış olmasına rağmen kristal yapıların anlaşılabilmesi ancak 1912’de Max von Laue’nin X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğradığını keşfetmesiyle mümkün olmuştur. Daha sonra Sir Laurence Bragg ilk kez X-ışınlarını kullanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristallerin atomik yapısının incelenmesine yönelik önemli bir adım atmıştır. Bu adım kristali oluşturan en küçük birim olan birim hücreyi tanımlamış, uzayda nasıl yayıldığını ve kristali nasıl oluşturduğunu ortaya koymuştur. İlk başlarda sadece X-ışınlarıyla yürütülen bu yapı belirleme çalışmaları daha sonraları nötron ve elektron kırınımı çalışmalarıyla devam etmiştir. Bu kırınım yöntemleri kullanılarak sayılamayacak kadar çok organik ve inorganik materyalin atomik yapısı ortaya çıkarılmıştır. Kristalografi, yani kristallerin yapısını çözme ve anlama bilim dalı fiziğin yanında kimyada, metalürjide, mineralojide ve pek çok mühendislik alanında önemli bir yere sahiptir.

### 2.1. Birim Örgü Hücresi

Kristalde üç boyutta periyodik bir tekrar söz konusudur. Atomların ortaya çıkardığı düzeni bir nokta ile gösterirsek, kristal üç boyutta düzenli olarak tekrarlanan noktalar grubu şeklinde görülecektir (Şekil 2.1.). Bu noktalar grubuna örgü adı verilir.



Şekil 2.1. İki boyutlu bir kristal



Şekil 2.2. Örgü öteleme vektörleri ve aralarındaki açılar

Bir başlangıç noktası seçilir ve üç boyutta birbirini tekrarlayan noktalara ulaşan vektörler  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  (örgü öteleme vektörleri) olursa, bu üç vektör bir hacim tanımlar (Dikici, 1993). Bu hacme birim örgü hücresi denir (Şekil 2.2.).

## 2.2. Örgü Çeşitleri

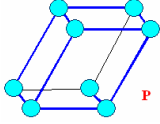
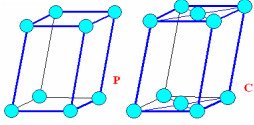
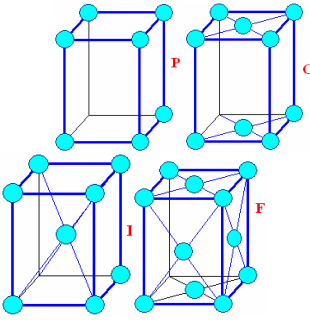
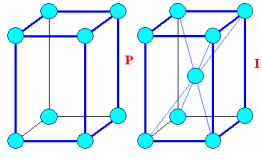
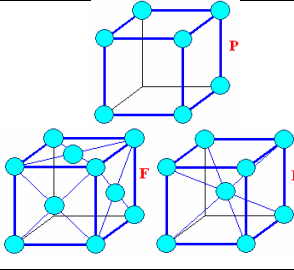
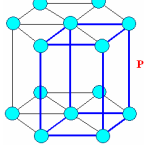
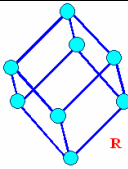
Üç boyutta atom ya da atom grupları arasındaki uzaklıkları tanımlayan  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  ve  $\vec{c}$  vektörleriyle uzaydaki başka herhangi bir örgü noktasını tanımlayan öteleme vektörü

$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (2.1)$$

şeklindedir ve  $u, v, w$  tamsayılarıdır. Bu vektör konum vektörü olarak tanımlanır.

$\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  vektörleri kristalin referans eksenlerini oluşturur. Vektörler birbirine dik olabileceği gibi aralarında birbirinden farklı açılarda olabilir. Vektörlerin arasındaki açı ve vektörlerin uzunluklarının birbirine eşit olup olmaması dikkate alındığında 7 kristal sistemi yüzeyde ya da cisim merkezinde örgü noktasının olup olmamasına bağlı olarak ta birbirinden farklı 14 şekillenim ortaya çıkar (Durlu, 1996). Bu 14 örgüye Bravais Örgüleri denir. Çizelge 2.1'de parametreleriyle birlikte 14 örgü ve birim hücre şekilleri görülmektedir. Çizelgede ayrıca Hermann-Mauguin gösterimi olarak bilinen uluslararası gösterimin sembolleri de yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri ve uzay örgüleri

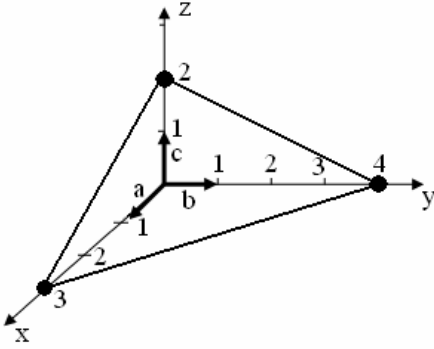
KRİSTAL SİSTEMİ	UZAY ÖRGÜSÜ	H-M SEMBOLÜ	EKSENLER VE AÇILAR	14 BRAVAİS ÖRGÜNÜN ŞEKİLLERİ
TRİKLİNİK	BASİT	P	$a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
MONOKLİNİK	BASİT	P	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	
	TABAN MERKEZLİ	C		
ORTOROMBİK	BASİT	P	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	TABAN MERKEZLİ	C		
	YÜZ MERKEZLİ	F		
	HACİM MERKEZLİ	I		
TETRAGONAL	BASİT	P	$a = b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	HACİM MERKEZLİ	I		
KÜBİK	BASİT	P	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
	YÜZ MERKEZLİ	F		
	HACİM MERKEZLİ	I		
HEKZAGONAL	BASİT	P	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	
ROMBOHEDRAL	BASİT	R	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	

### 2.3. Kristal Doğrultu ve Düzlemleri: Miller İndisleri

Kristallerin fiziksel özelliklerini ya da kristalde gerçekleşen fiziksel olayları anlatmak için sık sık kristal doğrultu ve düzlemleri kullanılır.

A ve B örgü noktalarından geçen doğru ele alınır ve bunun doğrultusunu belirlemek için A koordinat başlangıcı olarak seçilirse; A'yı B'ye birleştiren örgü vektörü (Şekil 2.1.)  $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ , AB doğrultusuna paralel olacaktır. O halde bu vektör örgüdeki herhangi bir doğrultuyu gösterebilir. Doğrultuyu göstermek için u, v, w tamsayıları [u,v,w] şeklinde yazılır.

Eksenlere paralel düzlemler söz konusu olduğunda, düzlemi ifade etmek daha karmaşık olacaktır. İşlemlerin daha kolay yapılabilmesi için özel bir yöntem kullanılır. Bu yöntem sonunda elde edilen koordinatlar Miller indisleri olarak tanımlanır (bkz. Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. (3 2 6) düzleminin Miller indisleri: (4 3 6)'dır

### 2.4. Ters Örgü

( $n_h n_k n_l$ ) şeklindeki rasyonel düzlemlerde n katsayısı arttıkça düzlemler birbirine yaklaşır. Bu yaklaşmanın oluşturduğu karışıklık bazı problemleri de beraberinde getirir. Bu durumda her rasyonel düzlem bir nokta ile gösterilirse oluşan örgüye ters örgü denir. Bragg yansımaları bu eşit aralıklı noktalarda gerçekleşir.

Düzlem ve ters örgü parametreleri arasındaki ilişkiyi bir çizelgede göstermek istersek;

Çizelge 2.2. Düzlem ve ters örgü parametreleri arasındaki ilişki

Çizgisel Parametreler	Açısal Parametreler
$a^* = \frac{b c \sin\alpha}{V}$	$\cos\alpha^* = \frac{\cos\beta \cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta \sin\gamma}$
$b^* = \frac{c a \sin\beta}{V}$	$\cos\beta^* = \frac{\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha \sin\gamma}$
$c^* = \frac{a b \sin\gamma}{V}$	$\cos\gamma^* = \frac{\cos\alpha \cos\beta - \cos\gamma}{\sin\alpha \sin\beta}$
$a = \frac{b^* c^* \sin\alpha^*}{V}$	$\cos\alpha = \frac{\cos\beta^* \cos\gamma^* - \cos\alpha^*}{\sin\beta^* \sin\gamma^*}$
$b = \frac{c^* a^* \sin\beta^*}{V}$	$\cos\beta = \frac{\cos\alpha^* \cos\gamma^* - \cos\beta^*}{\sin\alpha^* \sin\gamma^*}$
$c = \frac{a^* b^* \sin\gamma^*}{V}$	$\cos\gamma = \frac{\cos\alpha^* \cos\beta^* - \cos\gamma^*}{\sin\alpha^* \sin\beta^*}$
$V = a b c \sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma - 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma}$	
$V^* = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* - 2\cos\alpha^* \cos\beta^* \cos\gamma^*}$	

şeklinde olacaktır (Cesur, 2004).

### 2.5. Nokta Grupları

Kristalin yapı birimleri (molekül, atom ya da birim hücre) dönme eksenleri ile birbirini tekrarlayabilir. Ancak tek bir eksen etrafındaki dönmeler tekrarlamamanın sınırlı sayıda yapılabilmesine olanak sağlayabilmektedir. Hâlbuki kristal içerisinde bu çoğalma işlemi dönme ve ötelemelerle gerçekleşir. Dönme ekseninin mertebesine göre bu ötelemeler ancak belli vektörler olabilir. Büyüklük ve doğrultuları bir dönme eksenine bağlı olan ötelemeler düzlemde ve uzayda belirli örgüler meydana getirir. Bir doğrultuya paralel dönmeler 32 adet kristalografik düzlemsel örgü meydana getirir. Bu düzlemsel örgüler düzgün şekillenmiş kristallerin yüzeyinin birbirine nasıl bağlandığını göstermesi bakımında önemlidir (Dikici, 1993).

### 2.5.1. Dönme Simetri Öğeleri

Dönme simetri elemanları dönme eksenleridir. Dönme eksenleri, saf dönme eksenleri ve karışık dönme eksenleri olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Eğer iki sağ şekil bir dönme ile üst üste gelirse bu dönme işlemine saf dönme işlemi, işlemi yaptıran eksene de saf dönme ekseni denir. Eğer iki sol şekil dönme ile üst üste geliyorsa bu dönme işlemine karışık dönme işlemi, işlemi yaptıran eksene de karışık dönme ekseni denir. Karışık dönme eksenleri de kendi arasında yansımali dönme eksenleri ve inversiyonlu dönme eksenleri olarak ikiye ayrılır.

#### 2.5.1.1. Özdeşlik Simetri Elemanı

Bu simetri işlemi örgü noktasında hiçbir değişiklik yapmaz. Kristalografide 1 sembolü ile gösterilir.

#### 2.5.1.2. Dönme Simetri Elemanı

Bir örgü noktası bir eksen etrafında  $2\pi/n$  kadar döndürüldüğünde değişmiyorsa örgünün söz konusu eksene göre n-katlı dönü simetrisi vardır. Örneğin; örgü bir eksen etrafında döndürüldüğü zaman her  $90^\circ$ 'de kendisini tekrarlıyorsa 4 katlı dönü simetrisine sahip olduğu söylenir. Bu eksen boyunca uygulanan bu simetri elemanı dönü ekseni olarak adlandırılır. 1, 2, 3, 4 ve 6 katlı dönü eksenleri vardır.

#### 2.5.1.3. Ayna Simetri Elemanı

Yapı bir düzlemden yansıdığına tekrar kendisi elde ediliyorsa bu düzleme ayna düzlemi denir ve bu düzlem m ile gösterilir.

#### **2.5.1.4. Terslenme Simetri Elemanı**

Bu işlemci bir merkeze göre terslenme olarak ele alınır. Terslenme işlemcisi  $(x, y, z)$  noktasını  $(-x, -y, -z)$  noktasına taşır. Bu işlemci “i” ile sembolize edilir.

Saf simetri işlemlerinin haricinde, bu simetri işlemlerinin ötelemeler ile bileşimi sonucu karışık dönme eksenleri elde edilir. Bu işlemler dönme ile ötelemenin bileşimi olan vida ekseni ve yansıma ile ötelemenin bileşimi olan kayma düzlemi simetri işlemleridir. Vida ekseninde öncelikle  $360^\circ/n$ 'lik bir dönü yapılır ve ardından dönme eksenine paralel bir öteleme yapılır. Kayma düzleminde ise önce yansıma işlemi yapılır daha sonra da bu ayna düzlemine paralel öteleme yapılır.

#### **2.6. Uzay Grupları**

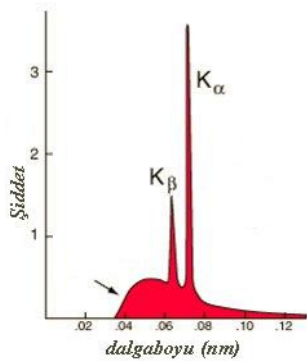
Uzayda, bir atomu ya da bir molekülü simetri işlemleri ile eşlenik noktalara götüren simetri öğeleri topluluğuna uzay grubu denir. Nokta gruplarındaki öteleme simetri öğeleri öteleme simetri işlemi ile birleştirilirse 230 adet uzay grubu elde edilir (Cesur, 2004).



### 3. BRAGG YANSIMASI VE BU YANSIMANIN ŞİDDETİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

#### 3.1. X-Işımları

X-Işımları kısa dalga boylu ( $0.1\text{Å}-100\text{Å}$ ) elektromanyetik ışınımlardır. Boşluk içerisinde metal hedeflerin hızlı elektronlarla dövülmesi yoluyla elde edilirler. Hızlı elektronlar metalin elektronları tarafından yavaşlatılması ve iç yörünge elektronlarıyla etkileşmesiyle ortaya çıkar. Bu yüzden X-ışınlarının iki tür spektrumu vardır; üst üste binmiş olarak oluşan bu spektrumlardan, elektronların yavaşlatılması yoluyla elde edileni sürekli, diğeri ise metalin karakteristik özelliğini ortaya koyacak keskin bir çizgi şeklindedir. Sürekli spektrum beyaz ışınım olarak da tanımlanır. Beyaz ışınımın enerjisi hedef metalin atom ağırlığı ve elektronları hızlandırmada kullanılan potansiyel farkın karesiyle doğru orantılıdır (Durlu, 1996).



Şekil 3.1. 35 kV potansiyel fark altında Molibden spektrumu

Barkla'nın 1909'da (Barkla, 1912) keşfettiği sürekli spektrum üzerinde görülen bu keskin pikler Molibdenin  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  çizgileridir (Şekil 3.1.). Kırınım deneyleri için en uygun ışınım  $K_{\alpha}$  çizgisinden elde edilendir.

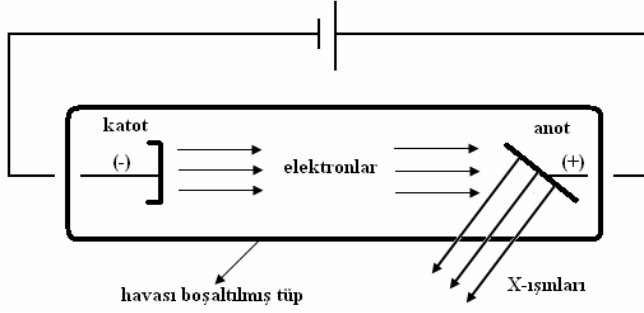
X-ışınları oluşumu sırasında ortaya çıkan ışınımın frekansı;

$$eV=hf \tag{3.1}$$

buradan

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{E(\text{keV})} \quad (3.2)$$

bağıntısı ile bulunabilir. Burada  $e$  elektronun yükünü,  $V$  uygulanan hızlandırma gerilimini,  $h$  Planck sabitini,  $\nu$  çıkan ışınımın frekansını,  $\lambda$  ışınımın dalgaboyunu ifade eder. Kristalografik çalışmalarda kullanılan X-ışınları için enerji 10–50 (keV) aralığındadır.



Şekil 3.2. X-ışını tüpünün şematik gösterimi

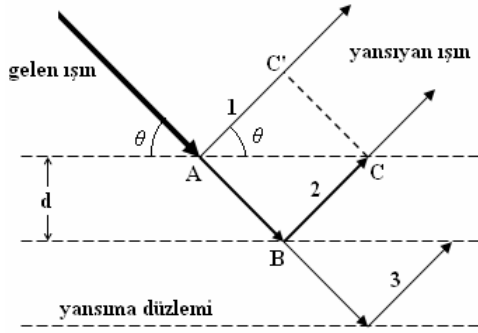
X-ışınları elde etmekte kullanılan en yaygın yöntem X-ışını tüpleridir (Şekil 3.2.). Bu tüpler, içinde bir tungsten tel katot ve kalın bir anodun bulunduğu havası boşaltılmış tüplerdir. Bu tüplerde elektronlar yüksek potansiyel altında hızlandırılır ve anot hedefe çarptırılırlar. Çarpışma sırasında elektronların hızı aniden düşer ve X-ışınları oluşur. Hedefe çarpan elektronların kinetik enerjilerinin çoğu ısıya, yüzde biri kadarı da X-ışınlarına dönüşür (Cesur, 2004).

### 3.2. X-ışınlarının Bir Örgüyle Etkileşimi: Bragg Kanunu

X-ışınları kristalin içerisinden geçerken, onun atomlarıyla etkileşir ve onların titreşim hareketi yapmasına neden olur. Bilindiği gibi titreşen bir yük elektromanyetik bir ışınım yayar. Ortaya çıkan bu ışınım kendisini oluşturan ışınımınla aynı frekanstadır ve uyumlu özellik gösterir. Dolayısıyla bu tür bir saçılma Compton saçılmasından farklı özellik gösterir. Daha sonra bütün elektronlardan çıkan ışınım bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul edilebilecek bir ışınım oluştururlar. Bu olayın pek çok atomdan aynı anda oluştuğu düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışınım üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirir. W.L. Bragg bu durumu şöyle açıklamıştır; “Tek renkli bir X-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde; kristaldeki atomların paralel

düzlemleri tarafından saçılır.”. Her düzlem X-ışınının sadece küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece ışının gelme açısı uygun değerler aldığıında meydana gelir. Bu değerler ışının dalgaboyuna ve kristalin örgü sabitine bağlıdır. Atomların paralel düzlemleri tarafından yansıtılan ışınlar kuvvetlendirici girişim meydana getirecek şekilde üst üste geldiklerinde ise kırınım oluşur (Cesur, 2004).

Bu durum geometrik olarak incelenecek olursa;



Şekil 3.3. Bir kristalin paralel düzlemlerinden X-ışınlarının yansıması

Kuvvetlendirici bir girişim için yol farkı dalgaboyunun tam katları olmalıdır.

Yani;

$$\text{yol farkı} = n\lambda, \quad (n=1,2,3, \dots) \quad (3.3)$$

olmalıdır. Buna göre Şekil 3.3'teki 1 ve 2 ışınları arasındaki yol farkı,

$$\text{yol farkı} = AB + BC - AC' \quad (3.4)$$

olur ve gelme açısı yansıma açısına eşitse, yol farkı = 2AB- AC' olacaktır.

Düzlemler arası uzaklık d olarak kabul edilirse Şekil 3.3'den,

$$AB = \frac{d}{\sin\theta} \quad \text{ve} \quad AC' = AC \cos\theta \quad (3.5)$$

$$AC' = \frac{2d}{\tan\theta} AC \cos\theta \quad (3.6)$$

olarak bulunur. Sonuç olarak kuvvetlendirici girişim için

$$\text{yolfarkı} = 2d \sin\theta = n\lambda, \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (3.7)$$

elde edilir (Durlu, 1996).

(3.7) Denklemi Bragg Yasası olarak tanımlanır. Verilen  $\theta$  ve  $\lambda$  için Denklem (3.7)'de belirlenen açılarda yansıma meydana gelir. Diğer açılarda dalgalar yıkıcı girişim meydana gelecek şekilde üst üste gelir. Burada  $n$  yansımanın mertebesini gösterir. Bu mertebe büyüdükçe yansıyan ışının şiddeti azalır (Durlu, 1996).

### 3.3. Kristal Yapı Faktörü

Kristal üzerine düşürülen X-ışınları, birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Birim hücredeki atomların konumları kristal örgüde  $\vec{r}$  örgü vektörü ile

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (3.8)$$

şeklinde. Ters örgüde ise  $\vec{S}$  ters örgü vektörü ile

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3.9)$$

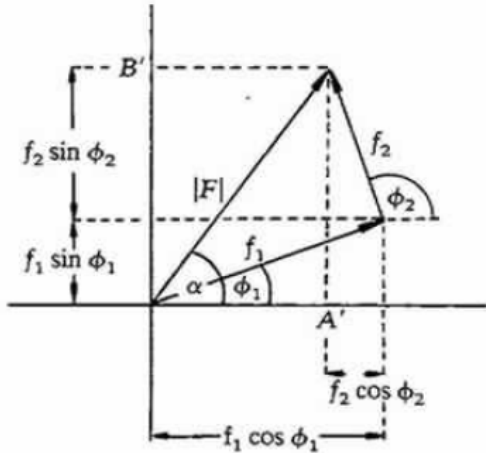
ile ifade edilir. Herhangi bir A atomunun saçılmaya olan katkısı

$$(F_{hkl})_A = f_A e^{2\pi i \vec{r}_A \cdot \vec{s}} \quad (3.10)$$

ile ifade edilir (Clegg, 2001). Burada  $f_A$ , A atomunun atomik saçılma faktörüdür. Kristaldeki saçılmanın toplam genliği  $F_{hkl}$ , ve birim hücrede N atom bulunan bir kristal için bu ifade,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (3.11)$$

olur. Burada,  $F_{hkl}$  birim hücredeki tüm atomlar tarafından saçılan ışınların genliğinin bir tek elektron tarafından saçılan ışınların genliğine oranı olup kristal yapı faktörü olarak adlandırılır (Dikici, 1993).



Şekil 3.4. Yapı faktörünü oluşturan bileşenlerin faz diyagramı

Kristal yapı faktörünü oluşturan bileşenler bir faz vektörü diyagramında açıkça görülebilir. Kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlerine ayrılarak şu şekilde yazılabilir (Şekil.3.4.).

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.12)$$

Burada,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{r}_j \cdot \vec{s} \quad (3.13)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \vec{r}_j \vec{s} \quad (3.14)$$

dır.  $F_{hkl}$  Kristal yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı,

$$\varphi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.15)$$

ifadesi ile verilir. Kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti genliğin dolayısıyla kristal yapı faktörünün karesi ile orantılı olduğundan (3.12) eşitliğinden,

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (3.16)$$

olur. (3.13) ve (3.14) dikkate alındığında şiddet ifadesi için

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \cos 2\pi (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \vec{s} \quad (3.17)$$

sonucu elde edilir (Wallwork, 2001). Bu şiddet ifadesinden çok önemli bir sonuç ortaya çıkmaktadır: Şiddet sadece atomlar arası uzaklık vektörüne bağlıdır, gerçek atomik koordinatlardan bağımsız olduğundan orijinin keyfi seçimi şiddeti etkilemez.

### 3.4. X-Işınları Şiddetini Etkileyen Faktörler

Kristalden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetini etkileyen fiziksel ve geometrik faktörler vardır. Kristalin herhangi bir (hkl) indisli düzleminden kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddeti,

$$I_{hkl} = K.L.P.T.A |F_{hkl}|^2 \quad (3.18)$$

ifadesi ile verilir. Burada

- K : Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı
- L : Lorentz faktörü
- P : Kutuplanma faktörü
- T : Debye-Waller sıcaklık faktörü
- A : Soğurma faktörü
- $F_{hkl}$  : Kristal yapı faktörü

şiddeti etkileyen bu faktörlerden her biri için şiddet üzerinde uygun düzeltmelerin yapılması gerekir.

#### 3.4.1. Lorentz Faktörü Düzeltmesi

X-Işını demetine maruz kalan kristalin herhangi bir (hkl) düzleminin konumu sabit olmayıp  $w$  açısal hızı ile değişmektedir. Bu nedenle ölçülen her bir Bragg yansımasının şiddeti, yansımanın olduğu (hkl) düzleminin yansıma konumundaki kalma süresi dikkate alınarak düzeltilir. Kristal sabit bir  $w$  açısal hızı ile döndürüldüğünde herhangi bir ters örgü noktasının bir P yansıma konumundan geçiş süresi, aldığı yol ile ( $1/\sin 2\theta = L$ ) orantılıdır. Bu değere dönen kristal için Lorentz faktörü denir (Buerger, 1940).

#### 3.4.2. Kutuplanma Düzeltmesi

Bir X-ışını kaynağından çıkan X-ışınları kutuplu olmayıp ışının yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde elektrik ve manyetik alan vektörlerine sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınımına uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra

kutuplanırlar. Kutuplu bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Kutuplu bir X-ışınının saçıldıktan sonraki şiddeti,

$$I = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{2} \right) \quad (3.20)$$

ifadesi ile verilir, burada  $\theta$  açısı elektronun ivmelenme doğrultusu ile saçılan ışın doğrultusu arasındaki açıdır

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (3.21)$$

değerine kutuplanma faktörü denir (Buerger, 1940). Lorentz faktörü şiddet toplama yöntemine bağlı olarak değişmekle birlikte, kutuplanma faktörü bu yöntemlerden bağımsız olup sadece Bragg yansıma açısına bağlıdır. Kutuplanma faktörü kristal üzerine gelen X-ışını doğrultusuna karşılık gelen  $2\theta = 0^\circ$  ve  $2\theta = 180^\circ$  durumunda maksimum değerini ( $p=1$ ) alırken, gelen X-ışınına dik doğrultuyu ifade eden  $2\theta=90^\circ$  durumunda minimum değerine ( $p=0.5$ ) sahip olur. Kutuplanma faktörü gelen X-ışını doğrultusuna göre simetrik bir dağılım göstermekte olup 0.5-1 arasında değerler alır.

### 3.4.3. Sıcaklık Faktörü Düzeltmesi

(3.11) denkleminde verilen kristal yapı faktörü ifadesi türetilirken atomlar birim hücre içerisinde durgun olarak kabul edilmiştir. Oysa gerçekte mutlak sıfır sıcaklığının üstündeki tüm sıcaklık değerlerinde atomlar sahip oldukları termal enerji nedeni ile denge konumu etrafında titreşim hareketi yaparlar. Bir kristaldeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile belirli sayıdaki diğer atomlara bağlanırlar. Atomların konumları minimum enerjili duruma karşılık gelir. Gerçek anlamda kristaldeki tüm atomlar denge konumları etrafında belirli bir genlikle titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı bir şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağıl koordinatlarını dolayısıyla kırınım desenini etkiler. Atomların titreşim frekansları X-ışınlarının kristal atomları ile etkileşme süresi yanında çok küçük olduğundan kırınım desenlerinin öyle bir zaman anında kristalden



üretildiği kabul edilir ki bu zaman anında kristaldeki tüm atomlar denge konumlarından belirli bir miktar uzaklıkta donmuş kabul edilir.

İşlem kolaylığı açısından tek boyutta birim hücrede N atom bulunan bir yapı dikkate alalım. j. atomun ortalama kesirsel koordinatı  $x_j$  iken, herhangi bir zaman anında atomun denge konumundan mutlak yer değiştirme miktarı  $u_j$  olsun. Bu durumda tek boyutta kristal yapı faktörü ifadesi,

$$F_h = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} + x_j \right)} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} \right)} \cdot e^{2\pi i h x_j} \quad (3.22)$$

olur. Atomun denge konumundan mutlak yer değiştirme miktarı  $u_j$ , bir birim hücreden diğerine farklı olacağı gibi, her bir birim hücre içerisinde de zamanla değişeceğinden, (3.22) eşitliği ile verilen kristal yapı faktörünün gerçek değeri bu eşitliğin zaman ve uzay ortalaması şeklinde olur. Bu nedenle herhangi bir T sıcaklığındaki kristal yapı faktörü  $[F_h]_T$  ise,

$$[F_h]_T = \sum_{j=1}^N f_j \overline{e^{2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} \right)}} \cdot e^{2\pi i h x_j} \quad (3.23)$$

olur. Burada  $\frac{h}{a} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$  terimi yer değiştirmenin kristal yapı faktörüne olan katkısıdır.

$u_j$  değeri yeterince küçük olduğundan;

$$\overline{e^{2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} \right)}} \cong 1 + 2\pi i h \frac{\overline{u_j}}{a} - 2\pi^2 h^2 \frac{\overline{u_j^2}}{a^2} \quad (3.24)$$

şeklinde yazılabilir. Basit harmonik veya simetrik titreşimlerde  $\overline{u_j} = 0$  olduğundan;

$$\overline{e^{2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} \right)}} \cong e^{-8\pi^2 u_j^2 \sin^2\theta / \lambda^2} \quad (3.25)$$

şeklinde yazılabilir. Bragg şartından  $\frac{h}{a} = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$  olacağından;

$$e^{\overline{2\pi i h \left( \frac{u_j}{a} \right)}} \cong e^{-8\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (3.26)$$

olur. (3.26) eşitliğindeki değeri (3.23) eşitliğinde yerine yazıldığında kristal yapı faktörü için,

$$[F_h]_T = \sum_{j=1}^N f_j e^{-8\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2 \theta / \lambda^2} \cdot e^{2\pi i h x_j} \quad (3.27)$$

ifadesi elde edilir (Tilley, 2006).

Atomların termal hareketleri atomik saçılma faktörlerini etkileyeceğinden T sıcaklığında bir atomun atomik saçılma faktörü için;

$$[f_j]_T = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi^2 (\vec{s} \cdot \vec{u}_j)^2} \quad (3.28)$$

yazılabilir. Üç boyutlu durum için genelleştirme yapıldığında atomik saçılma faktörü;

$$[f_j]_T = f_j e^{\frac{8}{3}\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

ve

$$[f_j]_T = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi^2 (\vec{s} \cdot \vec{u}_j)^2} \quad (3.29)$$

yazılabilir. Burada;

$$(\vec{s} \cdot \vec{u}_j)^2 = s^2 u_j^2 \cos^2 \varphi \quad (3.30)$$

şeklinde tanımlıdır.  $\cos^2 \varphi$  değeri;  $\varphi$ ,  $(\vec{S})$  vektörü ile  $(\vec{u}_j)$  vektörü arasındaki açı olmak üzere,  $\cos^2 \varphi$  'nin ortalama değeridir. (3.29) denklemi düzenlenirse

$$[f_j]_T = f_j e^{\frac{8}{3}\pi^2 \overline{u_j^2} \sin^2\theta / \lambda^2} \quad (3.31)$$

elde edilir. Burada  $\overline{u_j^2}$ , atomun denge konumundan itibaren yer değiştirmesinin karesinin ortalaması;  $\overline{u_{\perp j}^2}$  ise atomun yansıma düzlemine dik yer değiştirmesinin karesinin ortalaması olmak üzere atomik saçılma faktörü;

$$[f_j]_T = f_j e^{-8\pi^2 \overline{u_{\perp j}^2} \sin^2\theta / \lambda^2} \quad (3.32)$$

şeklinde yazılabilir.

$$B_j = 8\pi^2 \overline{u_{\perp j}^2} \quad (3.33)$$

olmak üzere  $B_j$  büyüklüğüne  $j$ . atomun sıcaklık faktörü denir. Bu durumda atomik saçılma faktörü;

$$[f_j]_T = f_j e^{-B_j \sin^2\theta / \lambda^2} \quad (3.34)$$

şeklinde yazılabilir (Tilley, 2006).

Genellikle titreşimlerin bir sonucu olarak zaman ortalaması alınmış elektron yoğunluğu yüzeyleri elipsoitlere benzer. Bu genel durumda atomlar anizotropik titreşim yaparlar. Bu elipsoidi belirleyen parametreler hassas kristal analizlerinin çoğunda her bir atom için ayrı ayrı bulunarak arıtımda kullanılır. Bununla birlikte bazı çalışmalarda termal titreşimlerin izotropik alınması yeterli olur. Bu durumda atomların sıcaklık faktörü olan  $B_j$  değeri tüm atomlar için eşit kabul edilebileceğinden ( $B_j = B$ ) kristal yapı faktörü;

$$[F_{hkl}]_T = F_{hkl} e^{-B \sin^2\theta / \lambda^2} \quad (3.35)$$

olurken şiddet ifadesi ise

$$[I_{hkl}]_T = I_{hkl} e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2} \quad (3.36)$$

olur.

Termal titreşimler nedeni ile gözlenen şiddetleri azaltan  $e^{-B \sin^2 \theta / \lambda^2}$  terimine Debye-Waller Sıcaklık faktörü denir (Tilley, 2006).

#### 3.4.4. Soğurma Faktörü Düzeltmesi

Kristalden geçen X-ışınlarının bir kısmı kristal tarafından soğurulur. Soğurulma miktarı ise, X-ışınlarının kristal içinde aldığı yol  $t$ 'ye ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ 'ye bağlı olup, Beer yasası ile verilir.

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.37)$$

Burada;  $I_0$ , kristale gelen ışın,  $I$  ise geçen ışın şiddetleridir. Çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ , kristalin kimyasal bileşiminden aşağıdaki bağıntı ile elde edilebilir.

$$\mu = \rho_k \sum_i P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.38)$$

Bu bağıntıda moleküldeki atomların kütle soğurma katsayıları  $(\mu/\rho)_i$  kristal yoğunluğu  $(\rho_k)$  ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdeleri  $(P_i)$  ile verilmiştir. Organik kristaller hafif elementler içerdikleri için, soğurma katsayısı oldukça küçük olur. Fakat ağır atom içeren ya da plaka, iğne şeklindeki kristallerde veri kalitesi sağlamak için soğurma düzeltmesi yapılması gerekebilir (Giacovazzo, 2002).

#### 3.4.5. Anormal Saçılma Düzeltmesi

Bir kristal üzerine düşen X-ışınlarının dalga boyu kristal içinde bulunan atomlardan herhangi birinin rezonans seviyesi olan soğurma dalga kenarı değerinden çok az bir miktar kısa olursa bu atomdan saçılan X-ışınlarının fazı ve genliği normal durumdan farklı olacaktır. Bu olaya anormal saçılma denir. Anormal saçılmanın en

önemli sonuçlarından biri Friedel yasası olarak bilinen,  $|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|$  eşitliğinin geçersiz kalmasıdır.

Normal saçılma durumunda

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi}$$

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2 = |F_{hkl}|^2 e^{+i\phi-i\phi} = |F_{hkl}|^2$$

$$F_{hkl} = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| e^{-i\phi} \quad (3.39)$$

$$|F_{hkl}|^2 = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2 = |F_{hkl}|^2 e^{+i\phi-i\phi} = |F_{hkl}|^2 \quad (3.40)$$

olduğundan,

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.41)$$

şeklindeki bu eşitliğe Friedel Yasası denir (Clegg, 2001).

Anormal saçılma durumunda atomik saçılma faktörü artık normal saçılma durumundaki  $f_0$  değildir ve

$$f = f_0 + f' + if'' \quad (3.42)$$

şeklinde olup,  $f'$  ve  $f''$  sırası ile anormal saçılma nedeni ile atomik saçılma faktöründe meydana gelen değişimin reel ve sanal kısımlarıdır. Sanal değişimde yer alan “i” terimi fazı  $p/2$  kadar ileriye alan bir fonksiyon olduğundan anormal saçılma durumundaki faz kayması daima pozitifdir (Caticha-Ellis, 2001).

### 3.5. X-Işımları Şiddetinin Dağılım Olasılığı

Bir kristalin simetri merkezine sahip olması veya olmaması durumu şiddetin dağılımını etkiler. Bu dağılım ifadelerini türetmek için “Merkezi Limit Teoremi”

kullanılır. Bu teoreme göre “ Birbirinden bağımsız çok sayıda rasgele değişkenlerin toplamı öyle bir normal dağılım olasılığına sahip olur ki bu dağılımın ortalaması bağımsız değişkenlerin ortalamalarının toplamına, varyansı ise değişkenlerin varyansları toplamına eşit olur”.

Bu teoremi irdelemek için birbirinden bağımsız N tane  $x_j$  ( $j=1,2,3,\dots,N$ ) değişkeni dikkate alınsın. Bu değişkenlerin ortalaması  $\bar{x}_j$ , varyansı  $\alpha_j^2$  olsun.

Değişkenlerin toplamı

$$X = \sum_{j=1}^N x_j \quad (3.43)$$

değişkenlerin ortalaması

$$\bar{X} = \sum_{j=1}^N \bar{x}_j \quad (3.44)$$

değişkenlerin varyansı ise

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^N \alpha_j^2 \quad (3.45)$$

olarak tanımlansın. X değişkeninin dağılım olasılığı P(x) ise

$$P_{(x)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (3.46)$$

ile verilir ve toplamın x ile x+dx arasında bulunma olasılığının P(x)dx olduğunu gösterir. Bu teoremi sırası ile simetri merkezli ve simetri merkezi bulunmayan kristal yapılara uygulayalım.

### **I. Simetri Merkezine Sahip Kristal Yapı İçin;**

Kristal yapı faktörü,  $\vec{h}$  ters örgü vektörü olmak üzere,

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{h} \vec{r}_j \quad (3.47)$$

şeklinde yazılabilir. Simetri merkezli yapılar için toplamdaki bütün terimler birbirinden bağımsız olmayıp,  $\vec{r}_j$  konumundaki her bir atoma karşılık  $-\vec{r}_j$  konumunda da başka bir simetrik atom olacağından kristal yapı faktörü tamamen bağımsız terimler cinsinden şu şekilde yazılabilir:

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{N/2} 2 f_j \cos 2\pi \vec{h} \vec{r}_j \quad (3.48)$$

(3.48) ve (3.43) eşitlikleri karşılaştırıldığında  $x_j = 2 f_j \cos 2\pi \vec{h} \vec{r}_j$  olduğu görülür. Bu nedenle

$$x_j = 2 \overline{f_j \cos 2\pi \vec{h} \vec{r}_j} \quad (3.49)$$

yazılabilir. Eğer atomik konumların rasgele bir dağılımı düşünülürse birim hücredeki tüm konumlar çift çift, eşit olasılıklı olacaktır

$$\overline{\cos 2\pi \vec{h} \vec{r}_j} = 0 \quad (3.50)$$

ve

$$\overline{x_j} = 0 \quad (3.51)$$

olacaktır ve  $x_j$  değişkeninin varyansı ise

$$\alpha_j^2 = \overline{x_j^2} - \overline{x_j}^2 \quad (3.52)$$

ifadesi ile verilir.  $\overline{x_j} = 0$  olduğundan

$$\alpha_j^2 = \overline{x_j^2} = 4f_j^2 \overline{\cos^2 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.53)$$

olur.  $\cos 2\theta$  gibi bir değişken 0 ile 1 arasında değerler alabileceğinden  $\cos 2\theta$ 'nın ortalaması 0.5 olur. Bu durumda ise,

$$\alpha_j^2 = \overline{x_j^2} = 4f_j^2 \frac{1}{2} = 2f_j^2 \quad (3.54)$$

sonucu elde edilir. Buna göre simetri merkezli bir yapı için kristal yapı faktörünün ortalama değeri,

$$\overline{F} = \sum_{j=1}^{N/2} \overline{x_j} = 0 \quad (3.55)$$

ifadesine göre sıfırdır. Kristal yapı faktörünün varyansı ise,

$$\sigma^2 = \sum_{j=1}^{N/2} 2f_j^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (3.56)$$

değeri ile verilir. Tanım olarak,

$$\Sigma = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (3.57)$$

alındığında,

$$\Sigma = \sigma^2 \quad (3.58)$$

elde edilir. Bu durumda, (3.46) eşitliğinden kristal yapı faktörünün dağılım fonksiyonu

$$P_{i(x)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Sigma}} e^{-\frac{F^2}{2\Sigma}} \quad (3.59)$$



şeklinde ifade elde edilebilir. (3.59) Eşitliği ile verilen dağılım fonksiyonu normal Gauss fonksiyonu gibidir. Gauss eğrisinin  $(-\infty)$ 'dan  $(+\infty)$ 'a kadar uzanmasına rağmen, F kristal yapı faktörü  $\sum_{j=1}^N f_j$  şeklinde olası bir maksimum değere sahiptir (Wilson, 1980).

## II. Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristal Yapı İçin;

Kristal yapı faktörü (3.12), (3.14) ve (3.15) denklemlerinden,  $F_{\vec{h}} = A_{\vec{h}} + B_{\vec{h}}$  şeklinde yazılabilir.

Burada  $A_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$  ve  $B_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$  'dir.

Bu aşamadan sonra işlem kolaylığı açısından  $A_{\vec{h}} = A$  ve  $B_{\vec{h}} = B$  olarak alınacaktır. A ve B'nin dağılımları ayrı ayrı bulunabileceğinden,

$$\overline{A} = \sum_{j=1}^N \overline{f_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j} = 0 \quad (3.60)$$

$$\sigma_A^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 \cos^2 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j = \frac{1}{2} \Sigma \quad (3.61)$$

değerleri (3.59) ile verilen dağılım olasılığı fonksiyonunda yerine yazıldığında,

$$P_{(A)} = \frac{1}{\sqrt{\pi \Sigma}} e^{-\frac{A^2}{\Sigma}} \quad (3.62)$$

benzer şekilde

$$P_{(B)} = \frac{1}{\sqrt{\pi \Sigma}} e^{-\frac{B^2}{\Sigma}} \quad (3.63)$$

sonuçları elde edilir.

A'nın A ile A+dA arasında, B'nin ise B ile B+dB arasında bulunma olasılıkları şu şekilde verilir;

$$\begin{aligned}
P_{(A)} P_{(B)} d(A) d(B) &= \left( \frac{1}{\pi \Sigma} \right) e^{-\frac{(A^2+B^2)}{\Sigma}} d(A) d(B) \\
&= \left( \frac{1}{\pi \Sigma} \right) e^{-\frac{|F|^2}{\Sigma}} d(A) d(B)
\end{aligned} \tag{3.64}$$

$d(A)d(B)$  şekilde bir alan elemanı olduğundan kristal yapı faktörünün orijinden  $F_h$  kadar uzaklıktaki bir nokta etrafındaki  $dS$  alanında bulunma olasılığı ise,

$$P_{(s)} dS = \left( \frac{1}{\pi \Sigma} \right) e^{-\frac{|F|^2}{\Sigma}} dS \tag{3.65}$$

şeklinde olacaktır. Bu nedenle kristal yapı faktörünün  $|F|$  ve  $|F| + d|F|$  aralığında bulunma olasılığı,

$$P_{i(|F|)} d|F| = \left( \frac{1}{\pi \Sigma} \right) e^{-\frac{|F|^2}{\Sigma}} 2\pi |F| d|F| \tag{3.66}$$

olacağından, simetri merkezi bulunmayan bir kristal yapı için kristal yapı faktörünün dağılım olasılığı fonksiyonu

$$P_{i(|F|)} = \left( \frac{2}{\Sigma} \right) |F| e^{-\frac{|F|^2}{\Sigma}} \tag{3.67}$$

şeklinde olacaktır (Wilson, 1980).

Gerçekte bu dağılım fonksiyonlarının anlamı;

- $\Sigma$ , nın bilinen bir değere sahip olduğu ters örgü uzayının bir noktasındaki kristal yapı faktörü için değerinin (veya büyüklüğünün)  $F$  ile  $F+dF$  (veya  $|F|$  ve  $|F| + d|F|$ ) arasında bulunma olasılığı;  $P_{i(|F|)} d|F|$  (veya  $P_{i(|F|)} d|F|$ )

- $\Sigma$ 'nin sabit veya yaklaşık olarak sabit olduğu ters örgü uzayının bir bölgesi için kristal yapı faktörlerinin ( veya genliklerin)  $F$  ile  $F+dF$  (veya  $|F|$  ile  $d|F|$ ) arasında bulunma olasılığı;  $P_{i(|F|)} d|F|$  (veya  $P_{i(|F|)} d|F|$ )'dir.

Bu dağılımları inceleyebilmek için  $\Sigma$ 'dan bağımsız bir büyüklüğün tanımlanması gerekecektir. Bu büyüklük Wilson oranı olarak bilinen

$$M = \frac{|\overline{F}|^2}{\overline{|F|^2}} \quad (3.68)$$

dir

a). Simetri merkezine sahip kristal yapı için,

$$|\overline{F}| = \int_0^{\infty} 2F P_{i(F)} dF = \sqrt{\left(\frac{2\Sigma}{\pi}\right)} \quad (3.69)$$

$$\overline{|F|^2} = \int_{-\infty}^{\infty} F^2 P_{i(F)} dF = \Sigma \quad (3.70)$$

olur. Bu durumda,

$$M_i = \frac{2}{\pi} = 0.637 \quad (3.71)$$

b) Simetri merkezi olmayan kristal yapı için,

$$|\overline{F}| = \int_0^{\infty} |F| P_{i(|F|)} d(|F|) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi \Sigma} \quad (3.72)$$

$$\overline{|F|^2} = \int_0^{\infty} |F|^2 P_{i(|F|)} d(|F|) = \Sigma \quad (3.73)$$

ve

$$M_1 = \frac{\pi}{4} = 0.785 \quad (3.74)$$

sonuçları elde edilir.

M büyüklüğünün anlamını daha iyi kavramak için, ters örgü uzayını  $\sum$  değeri çok fazla değişmeyecek şekilde bölgelere ayırılır.  $\theta$  açısındaki değişimleri incelemek için kristal yapı faktörü yerine düzeltilmiş kristal yapı faktörlerini bunlar birim kristal yapı faktörü U ve normalize kristal yapı faktörü E kullanmak daha uygundur.

Bu amaçla “Birim Kristal Yapı Faktörü” U şu şekilde tanımlanır;

$$U_h = \frac{F_h}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.75)$$

$|F_h| \leq \sum_{j=1}^N f_j = Z$  olduğundan  $|U_h| \leq 1$  olacaktır. Reel bir kristal yapı faktörü için birim

kristal yapı faktörü

$$-1 \leq |U_h| \leq 1 \quad (3.76)$$

arasında değerler alır (3.75) eşitliğindeki  $f_j$  atomik saçılma faktörü durgun atomların atomik saçılma faktörü olmayıp sıcaklık faktörünü de içeren gerçek atomik saçılma faktörüdür. Birim kristal yapı faktörü ifadesinde kullanmak üzere birde birim atomik saçılma faktörü,  $n_j$  tanımlamak gerekirse,

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (3.77)$$

şeklinde olmalıdır. Bu durumda birim kristal yapı faktörü;

$$U_h = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \quad (3.78)$$

şeklinde olacaktır (Wilson, 1980).

Kristal yapıda birden fazla atom türü var ise birim atomik saçılma faktörü  $n_j$  farklı atomlar için  $\sin\theta$  değeri ile değişecektir, fakat genellikle ters örgü uzayında  $n_j$  değerleri sabit kabul edilir. Birim kristal yapı faktörünün simetri merkezli ve simetri merkezine sahip olmayan yapılar için dağılım olasılıkları sırasıyla

$$P_{i(U)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon}} e^{-\frac{U^2}{2\varepsilon}} \quad (3.79)$$

$$P_{i(U)} = \frac{2}{\varepsilon} |U| e^{-\frac{|U|^2}{\varepsilon}} \quad (3.80)$$

olacaktır. Birim hücrede N tane eşit atom bulunan bir yapı için,

$$n_j = \frac{f_j}{N f_j} = \frac{1}{N} \quad (3.81)$$

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^N n_j^2 = \sum_{j=1}^N \frac{1}{N^2} = \frac{1}{N} \quad (3.82)$$

yazılabilir, (3.70) ve (3.81) eşitliklerinden, simetri merkezine sahip olsun veya olmasın herhangi bir yapı için,

$$\overline{|U|^2} = \varepsilon \quad (3.83)$$

olur.

$\sin\theta$  değerinin değişimi için düzeltilmiş bir diğer kristal yapı faktörü ise ‘‘Normalize Kristal Yapı Faktörü’’ E’dir. Normalize kristal yapı faktörü şu şekilde tanımlanır;

$$|E_{\bar{h}}|^2 = \frac{|F_{\bar{h}}|^2}{\sum_{j=1}^N f_j^2} = \frac{|F_{\bar{h}}|^2}{\Sigma} \quad (3.84)$$

Normalize kristal yapı faktörlerinin simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan yapılar için dağılım fonksiyonları sırasıyla;

$$P_{i(E)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{E^2}{2}} \quad (3.85)$$

$$P_{l(|E|)} = 2|E|e^{-|E|^2} \quad (3.86)$$

olur.

Normalize ve birim kristal yapı faktörü arasındaki ilişki ise,

$$E = \frac{U \sum_{j=1}^N f_j}{\sqrt{\sum_{j=1}^N f_j^2}} = \frac{U \sum_{j=1}^N f_j}{\sqrt{\Sigma}} \quad (3.87)$$

şeklinde (Wilson, 1980).

Bir kristalin birim hücresindeki değişik düzlemlerden yansıyan X-ışınlarının şiddetleri istatistiksel olarak incelenerek (3.68) eşitliği ile tanımlanan Wilson oranına bakılabilir. Bu oranın alacağı sayısal değerler ise (3.71) ve (3.74) eşitlikleri ile karşılaştırılarak şiddet dağılımının merkezi dağılıma sahip olup olmadığına karar verilebilir.

Kristal yapı faktörlerinin istatistiksel olarak incelenmesi ile elde edilen deneysel sonuçlar günümüze kadar yapılan birçok çalışmada elde edilen teorik değerlerle karşılaştırılıp yapı faktörlerinin simetrik bir dağılıma sahip olup olmadığı belirlenebilmektedir.

### 3.6. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Atomik konumların bir göstergesi olan elektron yoğunluğu fonksiyonu  $\rho(\vec{r})$ , yine periyodik bir fonksiyon olan Fourier serisi ile üç boyutta şu şekilde gösterilebilir.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}} \quad (3.88)$$

burada,  $\vec{r}$  ve  $\vec{s}$  ile gösterilen kristal örgü ve ters örgü vektörü değerleri yukarıdaki denklemde yerine yazıldığında

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (3.89)$$

şeklini alır. Burada, x, y, z kesirsel koordinatlardır. (3.89) eşitliğinin sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen, elektron yoğunluğunun değeri daima pozitiftir. (3.12) eşitliğinde verildiği gibi kristal yapı faktörü reel ve sanal bileşenlere ayrıldığında,

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.90)$$

olup,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.91)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.92)$$

dir. Herhangi bir  $F_{hkl}$  kristal yapı faktörünün faz açısı  $\Phi_{hkl}$  ise

$$\Phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.93)$$

olur. (3.41) Eşitliğinden,

$$|F_{hkl}| = |F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.94)$$

olduğundan

$$|\varphi_{hkl}| = -|\varphi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}| \quad (3.95)$$

sonucu elde edilir. Ayrıca

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \varphi_{hkl} \quad (3.96)$$

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \varphi_{hkl} + i \sin \varphi_{hkl})$$

$$B_{hkl} = |F_{hkl}| \sin \varphi_{hkl} \quad (3.97)$$

olduğundan bu değerler (3.90) eşitliğinde yerine yazıldığında

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| (\cos \varphi_{hkl} + i \sin \varphi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\varphi_{hkl}} \quad (3.98)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuç (3.89) ifadesinde yerine yazıldığında,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-i\varphi_{hkl}]} \quad (3.99)$$

elde edilir. Bu ifadeyi geometrik fonksiyonlar cinsinden yazıp (3.94) eşitliği ile verilen Friedel yasası uygulandığında, sinüslü terimler birbirini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx+ky+lz) - \varphi_{hkl}] \quad (3.100)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten elektron yoğunluğunun daima pozitif olacağı daha açık olarak görülmektedir. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu



ifadedeki  $|F_{hkl}|$  yapı genliği değeri kırınım metre çıktısından doğrudan elde edilmesine rağmen,  $\varphi_{hkl}$  faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün olmamaktadır.

Elektron yoğunluğu haritaları hesaplanırken hesap kolaylığı ve zaman kazancı açısından genellikle bir eksen sabit tutularak bu eksen üzerine izdüşülen düzlem dikkate alınır. c eksenine üzerine izdüşürülen elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho_p(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} |F_{hk0}| \cos[2\pi(hx + ky) - \varphi_{hk0}] \quad (3.101)$$

şeklinde olur. Burada A, birim hücredeki xy düzleminin alanıdır (Stout, 1989).

### 3.7. Patterson Fonksiyonu

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeniyle ortaya çıkan sorunu çözmek için Patterson kendi adı ile anılan,

$$P_{(\vec{r})} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (3.102)$$

fonksiyonunu önerdi (Patterson, 1935) (3.100) ifadesindeki elektron yoğunluğu fonksiyonunda faz bilgisi olmasına rağmen Patterson fonksiyonu için faz bilgisi gerekmemektedir. Patterson fonksiyonu da reel olduğundan,  $|F_{\vec{h}}|^2 = |F_{-\vec{h}}|^2$  şeklindeki Friedel yasası (3.102) eşitliğine uygulandığında,

$$P_{(\vec{r})} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{l}} \left[ |F_{\vec{hkl}}|^2 \cos[2\pi(\vec{h}x + \vec{k}y + \vec{l}z)] \right] \quad (3.103)$$

şeklinde çok kullanılan Patterson fonksiyonu elde edilir. Normal şartlarda  $F_{\vec{h}}$  ve  $|F_{\vec{h}}|^2$  değerleri sadece ters örgü noktalarında sonlu değere sahiptirler. Elektron yoğunluğu fonksiyonu (3.88) ve Patterson fonksiyonu (3.102) karşılaştırıldığında  $\frac{1}{V} F_{\vec{h}} \Rightarrow \rho_{(\vec{r})}$  ve  $\frac{1}{V} |F_{\vec{h}}|^2 \Rightarrow \rho_{(\vec{r})} = \Psi_{(\vec{r})}$  alınabileceği görülür.

Buradan,

$$P_{(\vec{r})} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = V \int_{\vec{v}} \rho_{(\vec{u})} \Psi_{(\vec{r}-\vec{u})} dV \quad (3.104)$$

sonucu elde edilir.  $\Psi_{(\vec{r})} = \rho_{(\vec{r})}$  olarak tanımlandığından  $\Psi_{(\vec{r}-\vec{u})} = \rho_{(\vec{u}-\vec{r})}$  yazılabilir. Patterson fonksiyonu simetrik olduğundan  $\Psi_{(\vec{r}-\vec{u})} = \rho_{(\vec{u}-\vec{r})} = \rho_{(\vec{u}+\vec{r})}$  yazılabilir ve Patterson fonksiyonunu elektron yoğunluğu fonksiyonuna bağlayan ifade

$$P(\vec{r}) = P(-\vec{r}) = V \int_{\vec{v}} \rho(\vec{u}) \rho(\vec{u}+\vec{r}) dV \quad (3.105)$$

şeklinde olur (Clegg, 2001).

Patterson fonksiyonu birim hücre içerisindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Eğer üst üste binen Patterson pikleri yoksa bu durumda Patterson fonksiyonu birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin konumlarını gösterecektir. Eğer bir elektron yoğunluğu haritasında N tane pik varsa Patterson fonksiyonu toplam  $N^2$  tane pik gösterecektir. Bunlardan; N tanesi  $\vec{r}=0$  vektörüne karşılık gelen pikin orijinindeki şiddetli piki oluştururken, geriye kalan  $N^2 - N = N(N-1)$  tane pikte orijin etrafındaki  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  ve  $\vec{r}_j - \vec{r}_i$  vektör çiftlerinden oluşan simetrik konumlarda oluşacaktır. Orijinde oluşan pikin değerini bulmak için (3.103) eşitliğinde  $\vec{r}=0$  değeri yerine yazılırsa,

$$P(0) = \frac{1}{V} \sum_h |F_h|^2 \quad (3.106)$$

sonucu elde edilir (Clegg, 2001).

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücredeki koordinatlarına bağlı iken, Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelir. Buerger 230 uzay grubu için mümkün olan Patterson simetrisi sayısının sadece 24 tane olduğunu göstermiştir (Buerger, 1950).

### 3.8. Ağır Atom Yöntemi

Ağır atom yöntemi kullanılırken kristal yapıdaki ağır atomların yerlerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu nedenle Patterson fonksiyonu kullanılarak, elektron yoğunluğu fonksiyonundaki faz bilgisine gerek kalmadan, yapı araştırması yapılır. Bu yöntem yapıdaki ağır atom sayısı ne kadar az ise o derece iyi sonuç verir, eğer yapıdaki ağır atom sayısı çok ise Patterson piklerinden hangisinin hangi atoma karşılık geldiğini kestirmek zorlaşacaktır.

Her bir birim hücresinde konumları Patterson fonksiyonu kullanılarak belirlenebilen n tane ağır atom içeren bir yapı düşünüldüğünde birim hücredeki toplam

atom sayısı N iken, hafif atom sayısı ise N-n olacaktır. Yapıdaki ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı  $C_{\vec{h}}$  olsun. Bu durumda kristal yapı faktörü,

$$F_{\vec{h}} = C_{\vec{h}} + \sum_{j=1}^{N-n} f_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j = C_{\vec{h}} + K_{\vec{h}} \quad (3.107)$$

olur,  $K_{\vec{h}}$  kristal yapı faktörüne hafif atomların katkısını göstermektedir.

Ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı daha çok ise bu durumda kristal yapı faktörlerinden çoğunun işareti ağır atomlara ait kristal yapı faktörlerinin işareti ile aynı olacağından ve ayrıca hafif atomların bir kısmı birbirleri ile zıt fazda olabileceklerinden sadece ağır atomların işaretleri dikkate alınarak Fourier sentezi yapılabilir. Eğer ağır atomlar çok ağır değil ise kristal yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek zorlaşacağından yapı çözümü zorlaşır. Ağır atomların çok ağır olması durumunda ise ağır atomların şiddete olan katkıları hafif atomların katkıları ile karşılaştırılabilir düzeye gelir.

Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum ağır atomların toplamının ve hafif atomların toplamının şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu ise ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamının hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamına eşit olması ile mümkündür.

$$\sum_{\text{Ağır Atom}} f^2 = \sum_{\text{Hafif Atom}} f^2 \quad (3.108)$$

Ağır atom yöntemi ile kristal yapı faktörünün işaretinin doğru olarak belirlenme olasılığı;

a)  $F_{\vec{h}}$  ile  $C_{\vec{h}}$  aynı işarete sahip iseler, (3.107) eşitliğinde,

$$|K_{\vec{h}}| = |F_{\vec{h}}| - |C_{\vec{h}}| \quad (3.109)$$

b)  $F_{\vec{h}}$  ile  $C_{\vec{h}}$  zıt işarete sahip iseler,

$$|K_{\vec{h}}| = |F_{\vec{h}}| + |C_{\vec{h}}| \quad (3.110)$$

olur. (3.59) eşitliğinden hafif atomların kristal yapı faktörüne katkısı olan  $K_{\bar{h}}$ 'nin dağılım olasılığı, simetri merkezli bir yapı için,

$$P_{(K)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Sigma'}} e^{-\frac{K^2}{2\Sigma'}} \quad (3.111)$$

şekline olacaktır. Burada,

$$\Sigma' = \sum_{j=1}^{N-n} f_j^2 \quad (3.112)$$

olarak tanımlıdır.  $F_{\bar{h}}$  ile  $C_{\bar{h}}$ 'nin aynı işarete sahip olma olasılığı  $P_+$  zıt işarete sahip olma olasılığı ise  $P_-$  olsun, bu durumda

$$\frac{P_+}{P_-} = \frac{e^{-\frac{(|F_{\bar{h}}| - |C_{\bar{h}}|)^2}{2\Sigma'}}}{e^{-\frac{(|F_{\bar{h}}| + |C_{\bar{h}}|)^2}{2\Sigma'}}} = e^{-2\frac{|F_{\bar{h}}||C_{\bar{h}}|}{\Sigma'}} \quad (3.113)$$

ile verilir, ayrıca,

$$P_+ + P_- = 1 \quad (3.114)$$

olacağından son iki denklemden

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{|F_{\bar{h}}||C_{\bar{h}}|}{\Sigma'}\right) \quad (3.115)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitlikten de görülebileceği gibi ağır atom yöntemi ile bir kristalin yapı faktörünün işaretinin doğru olarak belirlenebilme olasılığının artması ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısının artmasına bağlıdır (Giacovazzo, 2002).

Woolfson, Fourier katsayılarını,

$$F_w = |F_{\bar{h}}| \cdot (2P_+ - 1) \cdot s(C_{\bar{h}}) \quad (3.116)$$

şeklinde kullanarak ağır atom yöntemi ile Fourier sentezinin yapılabileceğini göstermiştir. Burada  $s(C_{\bar{h}})$ ,  $C_{\bar{h}}$ 'nin işaretini göstermektedir (Woolfson, 1987).

### 3.9. Direkt Yöntemler

Ağır atom yöntemi ve diğer birçok yöntemlerde elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için faz bilgisinin ayıklanarak sonuca gidilmesi hedeflenmiştir. Harker ve Kasper 1948 yılında yayınladıkları makale ile kristal yapı faktörleri ile faz bilgisi arasında kesin bir ilişkinin var olduğunu ve faz bilgisinin direkt olarak kristal yapı faktörlerinden türetilebileceğini gösterdiler. Kristal yapı çözümünde devrim niteliğinde olan bu buluştan sonra geliştirilen faz bilgisini direkt olarak kristal yapı faktöründen bulmaya yönelik yöntemlere direkt yöntemler denilmektedir. Faz bilgileri kristal yapı faktörlerinden (veya yansıma şiddetlerinden) direkt olarak bulunurken şu iki fiziksel gerçekten yararlanılır;

- a) Elektron yoğunluğu asla negatif olamaz
- b) Elektron yoğunluğu, atomik konumlar civarında birbirinden izole edilmiş küresel simetrik dağılım gösteren pikler şeklinde olup diğer bölgelerde sıfıra yakın değerler alır

Simetri merkezli kristal yapılarda kristal yapı faktörlerinin faz açısı  $0^\circ$  veya  $180^\circ$  olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü  $F_h = |F_h| \cos \varphi$  ile verildiğinden,  $F_h$  değeri ya  $|F_h|$  yada  $-|F_h|$  değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı  $2^N$  tane olup bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise durum çok daha karmaşık olacaktır çünkü kristal yapı faktörlerinin faz açısına herhangi bir sınırlama getirmemektedir. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur (Giacovazzo, 2002).

### 3.10. Eşitsizlik İlişkileri

#### 3.10.1. Harker-Kasper Eşitsizliği

Faz bilgisinin doğrudan kristal yapı faktörlerinden elde edilebileceğini gösteren Harker ve Kasper Cauchy-Swarz eşitsizliği olarak bilinen

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \right) \quad (3.117)$$

eşitsizliğini (Cauchy 1821) kristal yapı faktörüne uygulayarak  $|F_{\bar{h}}|$  ve  $|F_{2\bar{h}}|$  büyüklükleri eğer şiddetli yansımalar ise  $F_{2\bar{h}}$  kristal yapı faktörünün işaretinin büyük bir olasılıkla pozitif olacağını matematiksel bir gösterimini elde ettiler. Bu eşitsizliği birim kristal yapı faktörüne uygularken birim atomik saçılma faktörü  $n_j$  değerlerinin ters örgü uzayında sabit kaldığı kabul edilir. Bu kabullenmenin doğruluğu birim hücredeki atomlar eşit ağırlıkta ise artacak, yapıda daha ağır atomlarda var ise ağır atomların atomik saçılma faktörleri  $\sin\theta$  ile hafif atomlara oranla daha yavaş değişeceğinden bu kabullenmeden sapmalar olacaktır. Birim kristal yapı faktörü ifadesi olan

$$U_{\bar{h}} = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}_j} \quad (3.118)$$

eşitliğini yukarıda (3.117) ile verilen Cauchy eşitsizliği ile karşılaştırmak için  $a_j = \sqrt{n_j}$  ve  $b_j = \sqrt{n_j} e^{2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}_j}$  olarak alınırsa

$$|U_{\bar{h}}|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^N n_j |e^{2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}_j}|^2 \right) \quad (3.119)$$

olur. Burada,

$$\left| e^{2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}_j} \right|^2 = e^{2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}_j} e^{-2\pi i \bar{h} \cdot \bar{r}_j} = 1 \quad (3.120)$$

$$\sum_{j=1}^N n_j = 1 \quad (3.121)$$

olacağından bu değerler dikkate alındığında (3.119) eşitsizliği

$$|U_{\bar{h}}|^2 \leq 1 \quad (3.122)$$

halini alır. Birim kristal yapı faktörünün tanımından



$$U_{\vec{h}} = \frac{F_{\vec{h}}}{\sum_{j=1}^N f_j} = \frac{F_{\vec{h}}}{Z} \quad (3.123)$$

idi. Burada  $Z$  birim hücrede bulunan toplam elektron sayısıdır. Bu son iki denklemden

$$|F_{\vec{h}}|^2 \leq Z^2 \quad (3.124)$$

sonucu çıkar ki bu da bizi “hiç bir kristal yapı faktörünün değeri birim hücredeki toplam elektron sayısı  $Z$  değerinden büyük olamaz” gerçeğine götürür. (3.122) eşitsizliği bu hali ile bize çok faydalı bilgiler vermemektedir. Bu eşitsizlik simetri durumlarını dikkate alarak kristal yapılara uygulandığında bize daha yararlı bilgiler verecektir. Bu amaçla simetri merkezine sahip bir kristalin birim kristal yapı faktörü ifadesi olan

$$U_{\vec{h}} \leq \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \quad (3.125)$$

fonksiyonunu Cauchy eşitsizliğine uygulamak için,  $a_j = \sqrt{n_j}$  ve  $b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j$  alındığında

$$|U_{\vec{h}}|^2 \leq \left( \sum_{j=1}^N n_j \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j \right) \quad (3.126)$$

elde edilir. Buradan

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}_j &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N n_j \cos 2\pi (2\vec{h} \cdot \vec{r}_j) \\ &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2\vec{h}} \end{aligned} \quad (3.127)$$

sonucuna ulaşılır. Bu durumda (3.126) eşitliği

$$|U_{2\bar{h}}|^2 \leq \frac{1}{2}(1+U_{2\bar{h}}) \quad (3.128)$$

olur ve buradan

$$U_{2\bar{h}} \geq 2U_{\bar{h}}^2 - 1 \quad (3.129)$$

elde edilir ki bu ifade yapı genliklerinin işaretlerinin belirlenmesinde yararlı bilgiler verir (Harker, 1948).

Bulunan bu son eşitsizlikten eğer  $U_{\bar{h}}$  ve  $U_{2\bar{h}}$  birim kristal yapı faktörleri yeterince büyük ise  $U_{2\bar{h}}$ 'in işaretinin pozitif olma olasılığı oldukça yüksektir sonucuna varılır. Bir örnek ile açıklamak gerekirse,  $|U_{\bar{h}} = 0.6|$ ,  $|U_{2\bar{h}} = 0.5|$  olsun. (3.129) eşitsizliğinden  $U_{2\bar{h}} \geq 2(0.6)^2 - 1$  ve  $U_{2\bar{h}} \geq -0.28$  sonucuna ulaşılır. Eğer  $|U_{2\bar{h}} = 0.5|$  değeri negatif olsa idi  $-0.5 \geq -0.28$  eşitsizliği sağlanamayacağından  $U_{2\bar{h}}$ 'nin işaretinin pozitif olması gerektiği sonucuna varılır. Sonuç olarak,  $U_{\bar{h}}$ 'nin değeri 0.5'ten büyük ise (3.129) eşitliğinden  $U_{2\bar{h}}$ 'nin işareti hakkında bu eşitsizlikten yararlanılarak bir şey söylenemez. Bu fiziksel yorumdan yola çıkarak kristal yapı faktörlerinin bir kısmının fazları belirlenmiş olur.  $U_{\bar{h}}$ 'nin değeri 0,5'den büyük ise  $U_{2\bar{h}}$ 'nin işareti pozitif olacağından fazı  $0^\circ$  olarak belirlenmiş olur.

Kristal yapı simetrik olsun veya olmasın diğer tüm simetri elemanları için Harker-Kasper eşitsizliğinin kristal yapı faktörleri arasındaki ilişkiye getirdiği sınırlamalar hesaplanmış olup direkt yapı çözümünde kullanılmaktadır.

### 3.10.2. Karle-Hauptman Eşitsizliği

Yukarıda tartışılan Harker-Kasper eşitsizlikleri kristal yapının simetri durumları dikkate alınarak kristal yapı faktöründen faz belirlemeye olanak sağlıyordu. Karle-Hauptman ise kristal yapının simetri durumuna bağlı kalmaksızın sadece elektron yoğunluğu fonksiyonu değerinin her yerde pozitif olması gerektiği fiziksel gerçeğinden yola çıkarak kristal yapı faktörleri arasında en genel eşitsizlik ilişkisini keşfettiler. Kristal yapı faktörlerinin, aşağıdaki gibi bir Hermityen matrisi şekline gösterilebileceğini buldular (Karle, 1950).

$$\begin{bmatrix} F_0 & F_{\bar{h}} & F_{2\bar{h}} & \cdots & F_{n\bar{h}} \\ F_{\bar{h}} & F_0 & F_{\bar{h}} & \cdots & F_{(n-1)\bar{h}} \\ F_{2\bar{h}} & F_{\bar{h}} & F_0 & \cdots & F_{(n-2)\bar{h}} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots \\ F_{n\bar{h}} & F_{(n-1)\bar{h}} & F_{(n-2)\bar{h}} & \cdots & F_0 \end{bmatrix} \geq 0 \quad (3.130)$$

bu durumda elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho_{(\vec{r})} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_{\bar{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (3.131)$$

ile gösterilebilir. Burada elektron yoğunluğu fonksiyonu bir Fourier serisi şeklinde olup pozitif bir fonksiyondur. Kristal yapı faktörleri ise bu Fourier serisine ait Fourier katsayılarına karşılık gelir. Herglotz teoremine göre (3.130) eşitliğindeki Fourier katsayılarından oluşan Hermityen matrisinin determinantının sıfırdan büyük olması için gerek ve yeter şart elektron yoğunluğunun pozitif olmasıdır. Pozitif olduğuna göre

$$\begin{vmatrix} F_0 & F_{\bar{h}} & F_{2\bar{h}} & \cdots & F_{n\bar{h}} \\ F_{\bar{h}} & F_0 & F_{\bar{h}} & \cdots & F_{(n-1)\bar{h}} \\ F_{2\bar{h}} & F_{\bar{h}} & F_0 & \cdots & F_{(n-2)\bar{h}} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdots \\ F_{n\bar{h}} & F_{(n-1)\bar{h}} & F_{(n-2)\bar{h}} & \cdots & F_0 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (3.132)$$

şekline yazılabilir. Burada;  $n=0,1,2,\dots$  gibi değerler alır ve determinantın derecesinin göstergesidir. Simetri durumuna bakılmaksızın genel anlamda türetilen Karle-Hauptman eşitsizliklerinin Harker-Kasper eşitsizliklerini de içinde barındıran genel bir ifade olduğu söylenebilir (Giacovazzo, 2002).

### 3.10.3. Kristal Yapı Faktörleri Arasındaki İşaret İlişkisi

Eşitsizliklerden yararlanılarak kristal yapı faktörlerinin işaretlerinin belirlenmesi için kristal yapı faktörlerinin belirli değerlerden büyük olması gibi sınırlamalar vardır. Fazların kristal yapı faktörlerinden doğrudan belirlenmesi için Sayre, Cochran (Cochran, 1952) ve Zachariasen (Zachariasen, 1952) birbirlerinden bağımsız olarak geliştirdikleri yöntemlerle çok önemli ipuçları ortaya çıkardılar. Bunlardan en temel olanı Sayre'nin işaret bulma yöntemidir. Sayre birbirine benzer atomlardan oluşan kristallerde elektron yoğunluğu ile elektron yoğunluğunun karesi arasındaki benzerlikten yola çıkarak kristal yapı faktörleri arasında kusursuz sayılabilecek bağıntılar türetti (Sayre, 1952). Bu amaçla özdeş ve birbirleri ile etkileşmeyen atomlardan oluşan tek boyutlu bir elektron yoğunluğu fonksiyonu düşünülerek bu fonksiyonun karesi türetilsin.  $\rho_{(x)}$  ve  $\rho_{(x)}^2$  dağılımlarının birbirlerine çok yakın olduğu görülür, tek fark,  $\rho_{(x)}^2$  fonksiyonundaki pikler daha keskindir. Kristal yapı faktörü için

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N f_{\vec{h}} e^{2\pi i \vec{h} \vec{r}_j} \quad (3.133)$$

yazıldığında  $f_{\vec{h}}$  değeri her bir atomun atomik saçılma faktörü olduğu gibi aynı zamanda da ters örgü uzayındaki  $\vec{h}$  ' ye karşılık gelen noktadaki bir atomik konumun Fourier dönüşümüdür. Yine,

$$G_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^N g_{\vec{h}} e^{2\pi i \vec{h} \vec{r}_j} \quad (3.134)$$

yazıldığında ise  $G_{\vec{h}}$  değeri  $\rho_{(x)}^2$  şeklindeki fonksiyonun  $\vec{h}$  'inci Fourier katsayısıdır.  $g_{\vec{h}}$  ise karesi alınmış bir pikin Fourier dönüşümüdür. Tek boyutta elektron yoğunluğu fonksiyonları ise

$$\rho_{(x)} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} x} \quad (3.135)$$

ve

$$\rho_{(x)}^2 = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} G_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} \quad (3.136)$$

olur.  $\rho(\vec{r})$  fonksiyonunun Fourier katsayıları  $\frac{1}{V} F_{\vec{h}}$  iken,  $\rho_{(x)}^2$  fonksiyonunun Fourier katsayıları  $\frac{1}{V} G_{\vec{h}}$  şeklinde olacaktır. Buradan

$$\rho_{(x,y,z)} = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (3.137)$$

şeklinde bir bağıllık yazılabilir. Elektron yoğunluğunun karesi şu şekilde yazılabilir,

$$\left| e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 = e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j} = 1 \quad (3.138)$$

$h_1+h_2=h$  ve  $h_1=h$  olsun. Bu durumda

$$\rho_{(x)}^2 = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} \left[ \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}'} F_{\vec{h}} F_{\vec{h}-\vec{h}'} \right] e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}} \quad (3.139)$$

olur. (3.136), (3.137) ve (3.139) eşitlikleri karşılaştırıldığında

$$G_{\vec{h}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}'} F_{\vec{h}} F_{\vec{h}-\vec{h}'} = \frac{1}{\theta_{\vec{h}}} F_{\vec{h}} \quad (3.140)$$

buradan

$$F_{\vec{h}} = \frac{\theta_{\vec{h}}}{V} \sum_{\vec{h}'} F_{\vec{h}} F_{\vec{h}-\vec{h}'} \quad (3.141)$$

sonucu elde edilir. Bu eşitliğe “Sayre Eşitliği” denir. Bu eşitlik kristalin simetri merkezine sahip olup olmadığına bakılmaksızın bütün yapılara uygulanabilir. Bu ifadedeki kristal yapı faktörlerinden biri yeterince büyük ise bu bileşenin toplama olan katkısı daha baskın olacaktır (Clegg, 2001).

#### 4. KRİSTAL YAPI ARITIM YÖNTEMLERİ

Kristali oluşturan atomların birim hücredeki konumları belirlenerek yapı çözümünün tamamlanmasından sonra koordinatların ve sıcaklık faktörünün en iyi değerlerinin hesaplanarak hataların en aza indirilmesi işlemlerine arıtım denir.

##### 4.1. Mutlak Ölçek ve Sıcaklık Faktörü'nün Belirlenmesi

Kristale ait yansıma verileri kırınım metreden toplanırken bütün verilerin aynı bağıl ölçekte toplanması gerekir. Bu nedenle kırınım metreden ölçülen veriler öncelikle aynı bağıl ölçüğe konular daha sonra ise Lorentz, kutuplanma ve soğurma faktörü gibi düzeltmeler yapılır. Bir (hkl) düzlemindeki yansımadan dolayı ölçülen şiddet

$$I_{hkl} = K \left| (F_{hkl})_R \right|^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (4.1)$$

ile gösterilir. Burada K, ölçülen ve hesaplanan şiddetler arasındaki orantı katsayısı olup "Mutlak Ölçek Faktörü" olarak adlandırılır.  $(F_{hkl})_R$  durgun atomlara karşılık gelen

kristal yapı faktörü ve  $e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$  ise Debye-Waller sıcaklık faktörü olup birim hücredeki atomların sıcaklık nedeni ile denge konumu etrafında titreşiminden dolayı şiddete olan katkıyı gösterir. Bu yaklaşık hesaplamalar yapılırken sıcaklık faktörü olan B değeri her atom için eşit ve izotropik kabul edilir. Durgun atomlara ait kristal yapı faktörünün

ortalama değeri  $\langle |F_R|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j^2 = \Sigma$  olarak alınır. Kristale ait şiddet verileri  $\sin \theta$

değerlerine göre gruplara ayrılarak, dar bir  $\sin \theta$  aralığındaki şiddetler birlikte dikkate alındığında

$$\langle I_\theta \rangle = K |F_R|^2 e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} = K \sum_{\theta} e^{-\frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (4.2)$$

yazılır. Burada  $\langle I_\theta \rangle$ , dar bir  $\sin \theta$  aralığındaki şiddetlerin ortalamasıdır. Bu son eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında

$$\ln \left\{ \frac{\langle I_{\theta} \rangle}{\sum_{\theta}} \right\} = \ln(K) - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4.3)$$

sonucu elde edilir. Arıtım süresince gözlenen ve hesaplanan şiddetler arasındaki uyum artacağından bu faktörlere ait daha hassas değerlerin bulunması mümkün olacaktır (Gicovazzo, 2002).

Herhangi bir yöntem kullanılarak kristal yapı çözüldüğünde atomların konumlarının doğru seçilip seçilmediğine ve arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için güvenilirlik faktörünün hesaplanması gerekir. Güvenilirlik faktörü hesabı için ise gözlenen  $F_0$  ve hesaplanan  $F_C$  kristal yapı faktörlerine ihtiyaç vardır.

#### 4.2. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Kristal yapıdaki atomların birim hücre içerisinde buldukları konumları belirleme işlemi olan yapı çözümü aşamasından sonra, atomların konumlarının ve termal parametrelerinin en iyi değerlerini bulma işlemi olan arıtım aşamasına geçilir. Bazen yapı çözümü aşamasında birim hücre içerisindeki atomların tamamının konumları belirlenemese bile arıtım işlemine geçilebilir. Yapı çözümü aşamasında yerleri belirlenemeyen atomların konumları arıtım aşamasının ilk evrelerinde Fark Fourier arıtımı sonucunda bulunabilir. Yapı çözümünde atomların tümünün yerleri belirlenemese bile arıtım işlemine geçilip geçilemeyeceğine karar vermek için, kristal yapı faktörleri hesaplanarak deneysel olarak gözlenen değerlerle uyumlu olup olmadığına bakılır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum “Güvenilirlik Faktörü” denilen bir oran aşağıdaki gibi gösterilir.

$$R_1 = \frac{\sum \| |F_0| - |F_C| \|}{\sum |F_0|} \quad (4.4)$$

Arıtım işlemi yapılmamış fakat atomların konumlarının belirlendiği düşünülen yapıya “Deneme Yapı” denir. Genellikle deneme yapıları için güvenilirlik faktörü değerleri hesaplanmaz, ancak bu aşamada hesaplanan  $R_1$  değerleri aslında deneme yapının doğruluk derecesi ve arıtım işlemine geçilmesinin gerekip gerekmediği hakkında yararlı ipuçları verir. Wilson, doğru sayı ve türdeki atomların birim hücre



içerisinde rasgele koordinatlara yerleşmesi durumunda güvenilirlik faktörünün olası değerlerinin

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin

$$R_i = 2(\sqrt{2}-1) \cong 0.828 \quad (4.5)$$

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin

$$R_i = 2 - \sqrt{2} \cong 0.586 \quad (3.8)$$

olacağını istatistiksel olarak göstermiştir. Bu iki eşitlikten

$$R_i = \sqrt{2} R_1 \quad (4.6)$$

sonucuna varılır. Bu sonuçlardan yola çıkarak deneme yapıları için arıtım işlemine geçmeden önce güvenilirlik faktörüne bakılır.

a) Simetri Merkezli Kristaller İçin

$$R_i < 0.40 \quad (4.7)$$

b) Simetri Merkezine Sahip Olmayan Kristaller İçin

$$R_i < 0.30 \quad (4.8)$$

şartları sağlanıyorsa atomların yaklaşık olarak yerleştiklerine karar verilerek arıtım işlemine başlanabilir (Giacovazzo, 2002).

Yapıların arıtım aşamasında doğruluğunu test etmek için “Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü” kullanılır. Bu ise,

$$\omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega (F_0^2 - F_C^2)^2]}{\sum [\omega (F_0^2)^2]}} \quad (4.9)$$

şekline tanımlanır (Clegg, 2001). Burada  $\omega$  ağırlık faktörü olup değeri yapı çözümüne bağlı olarak değişir. SHELXL97 yapı arıtım programında ağırlık faktörü olarak,

$$\omega = \frac{1}{\left[ \sigma^2(F_0^2) + (ap)^2 + bp \right]} \quad (4.10)$$

ifadesi kullanılır. Burada

$$p = \frac{2F_c^2 + \max(2F_0^2, 0)}{3} \quad (4.11)$$

şeklinde olup a ve b yapının durumuna bağlı değerler alan katsayılardır.

Bu iki güvenilirlik faktörüne ilaveten yapıların doğruluk derecesini belirlemede kriter olarak alınan üçüncü faktör ise

$$GooF = S = \sqrt{\frac{\sum \left[ \omega (F_0^2 - F_c^2)^2 \right]}{(n-p)}} \quad (4.12)$$

şeklinde tanımlanan Yerleştirme Faktörü'dür. Bu ifadede n arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı, p arıtılmakta olan toplam parametre sayısıdır. Bu faktörün değerinin 1 olması beklenir (Sheldrick, 1997).

### 4.3. Elektron Yoğunluğu Sentezi Yöntemi İle Arıtım İşlemi

Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri ile elektron yoğunluğu haritaları ayrı ayrı hesaplandığında birinci durumda atomların gözlenen verilere göre bulunduğu konumları içeren pikler yer alırken ikinci durumda ise atomların bulunması gereken konumlara ait pikler yer alacaktır. Gözlenen kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu (3.88) ve (3.99) eşitliklerinden

$$\rho_0(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h (F_0)_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_h |F_0|_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i\phi_{\vec{h}}} \quad (4.13)$$

iken hesaplanan kristal yapı faktörleri için elektron yoğunluğu fonksiyonu

$$\rho_C(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} (F_C)_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} |(F_C)_{\vec{h}}| e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r} + i(\phi_{\vec{h}})_{\vec{h}}} \quad (4.14)$$

şeklinde olacaktır. Bu iki elektron yoğunluğu fonksiyonu ifadesinin farkı alındığında

$$\rho_0(\vec{r}) - \rho_C(\vec{r}) = \Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} [(F_0)_{\vec{h}} - (F_C)_{\vec{h}}] e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} \quad (4.15)$$

sonucu elde edilir. Bu ise katsayıları  $[(F_0)_{\vec{h}} - (F_C)_{\vec{h}}]$  şeklinde kristal yapı faktörlerinin farkı olan bir Fourier serisidir. Bu eşitlik dikkate alınarak yapılan işlemlere “Fark Fourier Sentez Yöntemi” denir. Bu yöntemle elde edilecek elektron yoğunluğu haritasında, eğer atomlar doğru olarak yerleşmişler ise  $[(F_0)_{\vec{h}} - (F_C)_{\vec{h}}] = 0$  olacağından elektron yoğunluğu haritası düz bir plato şeklinde olacaktır. Atomlar doğru olarak yerleştirilmemişse gözlenen atomlara ait pozitif pikler gözlenirken hesaplanan atomlara ait negatif pikler gözlenecektir.

Bir yapıyı arıtma işlemi gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyumu arttırmak amacıyla koordinatların ve sıcaklık faktörlerinin uygun bir şekilde değiştirilmesi işlemlerini kapsar. Gözlenen kristal yapı faktörlerine göre yerleştirilen atomlar ile hesaplanan kristal yapı faktörlerine göre önerilen atomlar arasındaki uyumsuzluklar değişik şekillerde olabilir (Giacovazzo, 2002).

#### 4.4. En Küçük Kareler Yöntemi İle Arıtım İşlemi

Bir fiziksel büyüklüğün çok sayıda ölçümü yapılmış ise en küçük kareler yöntemine göre “Ölçülen büyüklüklerin en olası değerleri büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir.” Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine “En Küçük Kareler Yöntemi” denir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerinin gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır. Kristal yapı faktörü gibi uygun değişkenlerin en iyi değerlerinin bulunması işleminde şu yöntem izlenir; gözlenebilir bir  $q$  büyüklüğü  $x$ ,  $y$ ,  $z$  değişkenlerinin doğrusal bir fonksiyonu ise

$$q = ax+by+cz+\dots \quad (4.16)$$

olur. Gözlem hataları olmasaydı  $q$  gibi  $n$  tane farklı büyüklük için  $n$  tane de denklem olacağından  $n$  bilinmeyenli denklemden bu büyüklükler belirlenecekti. Fakat kristal yapı faktörlerinin ölçümünde  $E$  gibi farklı gözlem hataları olduğunda gözlenen büyüklüklerin sayısı  $m$  değişkenlerin sayısı  $n$ 'den fazla olursa bir anda dikkate alınan eşitlikler aynı çözümü vermez. En kabul edilebilir çözüm ise en küçük kareler yönteminden gözlem hatalarının ( $E$ ) kareleri toplamını minimum yapan değer olacaktır.  $q$ 'ya karşılık gelen hata  $E$  ise,

$$q+E=ax+by+cz+\dots \quad (4.17)$$

şeklinde yazılır ve her bir büyüklüğün gözlenmesindeki hata

$$E = ax+by+cz+\dots-q \quad (4.18)$$

olur. Gözlenebilir değişkenlerin sayısı  $m$  ise, hatalar

$$E_1=a_1x+b_1y+c_1z+\dots-q_1$$

$$E_2=a_2x+b_2y+c_2z+\dots-q_2$$

$$E_3 = a_3x + b_3y + c_3z + \dots - q_3$$

$$E_m = a_mx + b_my + c_mz + \dots - q_m \quad (4.19)$$

olurken, hataların kareleri toplamı ise

$$E_1^2 + E_2^2 + E_3^2 + \dots + E_m^2 = \sum_{j=1}^m E_j^2 \quad (4.20)$$

şeklinde yazılabilecektir. O halde

$$\sum_{j=1}^m E_j^2 = \sum_{j=1}^m (a_jx + b_jy + c_jz + \dots - q_j)^2 \quad (4.21)$$

olup, bu eşitliğin değeri en küçük kareler yöntemine göre minimum olmalıdır. Bu eşitliğin değerinin minimum olması için her değişkene göre kısmi türevlerinin sıfıra eşit olması gerekir. Bu durumda

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \sum_{j=1}^m E_j^2 \right) = 2 \sum_{j=1}^m (a_jx + b_jy + c_jz + \dots - q_j) a_j = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \sum_{j=1}^m E_j^2 \right) = 2 \sum_{j=1}^m (a_jx + b_jy + c_jz + \dots - q_j) b_j = 0 \quad (4.22)$$

$$|E^2 - 1| = 0.738 \quad (4.23)$$

olur. Buradan

$$\left( \sum c_j a_j \right) x + \left( \sum c_j b_j \right) y + \left( \sum c_j^2 \right) z + \dots = \sum_j c_j q_j$$

$$\left( \sum b_j a_j \right) x + \left( \sum b_j^2 \right) y + \left( \sum b_j c_j \right) z + \dots = \sum_j b_j q_j$$

$$\left(\sum c_j a_j\right)x + \left(\sum c_j b_j\right)y + \left(\sum c_j^2\right)z + \dots = \sum_j c_j q_j \quad (4.24)$$

yazılabilir. Bu eşitliklere n bilinmeyenli n eşitlikten oluşan “Normal Eşitlikler” denir.

En küçük kareler yöntemi kristal yapı faktörlerine şu şekilde uygulanır; kristal yapı faktörü hesaplanırken her bir kristal yapı faktörü

$$F_C = \sum_r f_r e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (4.24)$$

şekilde yazılır.

Taylor serisinin ilk iki terimi kullanılarak, üstel olan x,y,z değişkenleri doğrusal formda yazılabilir. Taylor serisinden de

$$\begin{aligned} f_{(x+\varepsilon_x, y+\varepsilon_y, z+\varepsilon_z)} &= f_{(x,y,z)} \\ &+ \varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x} f_{(x,y,z)} + \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y} f_{(x,y,z)} + \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z} f_{(x,y,z)} \end{aligned} \quad (4.26)$$

yazılabilir (Drake, 2006). Bu uygulamada  $f_{(x,y,z)}$  fonksiyonu aşağıdaki gibi dikkate alınır. Önerilen yapıdaki her atom az miktarda yanlış olan x, y, z konumunda kabul edilir. (4.26) eşitliğine,  $\rho_{(\bar{r})}$  (denklem 3.36)’dekine benzer işlemler yapıldığında,

$$\Delta F = F_0 - F_C = \sum_r \left( \varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x_r} F_C + \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y_r} F_C + \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z_r} F_C \right) \quad (4.27)$$

şeklini alır. Yapıdaki toplama işlemi, toplam atom sayısı R üzerinden alınır.

En küçük kareler yöntemi ile arıtımın birçok avantajı vardır. Fourier yönteminin karakteristiği olan seri-sonu hatalarından bağımsızdır. Arıtım işlemi sırasında tüm kristal yapı faktörlerinin bir kısmı ile arıtım yapmak mümkün iken, bu durum Fourier arıtımı ile mümkün olmamaktadır. Bu nedenle şüpheli görülen herhangi bir kristal yapı faktörü değeri ihmal edilebilir. En küçük kareler yöntemi ile sıcaklık faktörü ve ölçek faktörünün de arıtılması mümkündür. Genel olarak, her bir atomun birbirinden farklı ve

anizotropik termal hareketi dikkate alındığında, (4.27) eşitliğindeki  $F_c$  değeri, her atomun katkısı olarak,

$$t = e^{-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + b_{12}hk + b_{23}kl + b_{31}lh)} \quad (4.28)$$

katsayısı ile çarpılır. Anizotropik termal hareket elipsoitler şeklinde olup altı bağımsız değişken ile tanımlanır ( $b_{11}, b_{22}, b_{33}, b_{12}, b_{23}, b_{31}$ ). Bu altı parametreden ilk üç tanesi birbirine dik üç elipsoit eksenini boyunca titreşim miktarını gösterirken son üç parametre ise elipsoit ekseninin kristal eksenine göre sapma miktarının göstergesidir. Eğer  $\omega$  gibi ağırlık fonksiyonu kullanılırsa, en küçük kareler yöntemi  $\sum \omega (|F_0| - |F_c|)^2$  ifadesinin en küçük değeri alması için uygulanır (Giacovazzo, 2002).

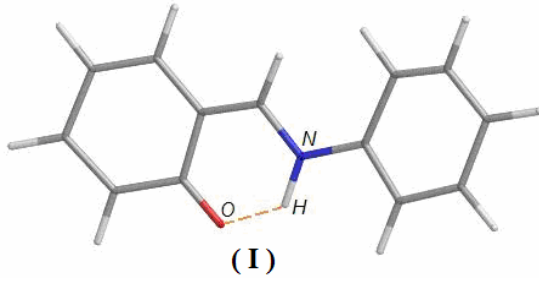
## 5. KİMYASAL TANIMLAR

### 5.1. Schiff Bazları

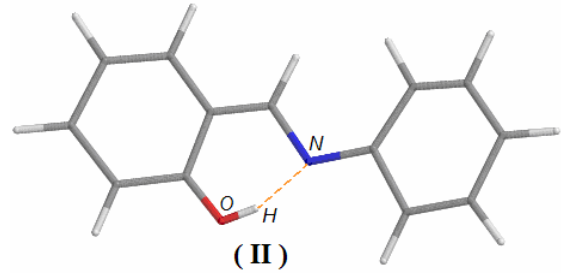
Schiff bazları 1869 yılında Alman kimyager Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). Genellikle primer amin ve aldehitlerin tepkimesiyle oluşurlar. Bu tezde incelenen yapılar *o*-hidroksi Schiff bazlarıdır. Yapılan çalışmalar *o*-hidroksi Schiff bazlarının OH ve NH olmak üzere iki tautomerik formda olabileceğini göstermektedir (Pizzala, 2000).

Enerji düzeyleri birbirine çok yakın ve atomlar arası uygun hareketlerle birbirine dönüşebilen izomer bileşiklere tautomer bileşikler ve bu değişime de tautomeri denir. Tautomeri kimyasal bir değişimdir. İncelediğimiz yapılarda tautomeri bir proton transferiyle meydana gelmektedir. Bir proton molekülden ayrılır ve aynı molekülün başka bir atomuna bağlanırsa bu tür tautomeri proton tautomerisi olarak adlandırılır.

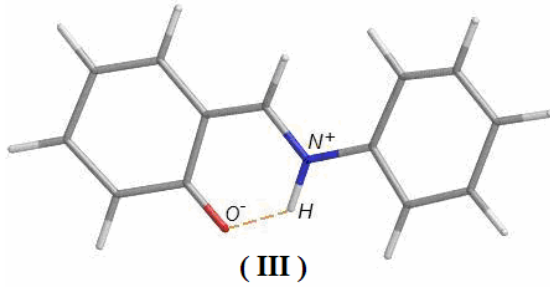
OH formu enol-imin olarak adlandırılırken NH formu hem keto-amin hem de zwitteriyonik formda bulunabilir.



Şekil 5.1. Keto-amin form



Şekil 5.2. Enol-imin form



Şekil 5.3. Zwitteriyonik form



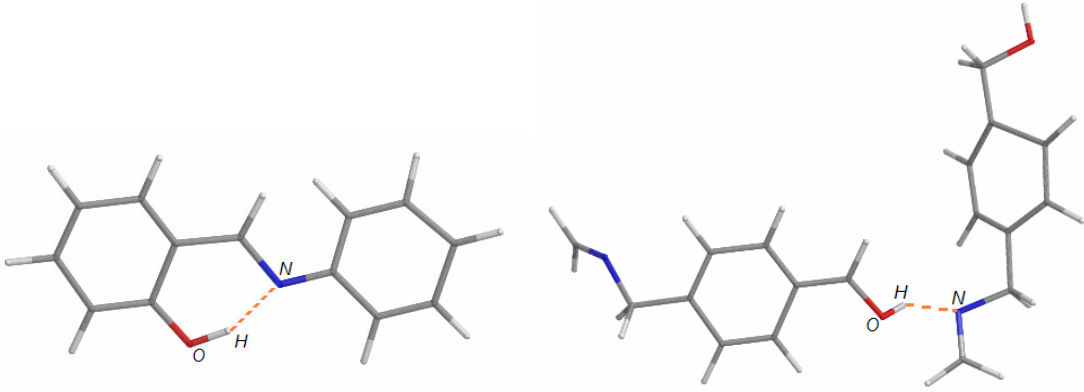
(I) yapısı NH (keto-amin), (II) yapısı OH (enol-imin), (III) yapısı NH (zwitteriyonik) formdadır. Her bir tautomer için karakteristik bir hidrojen bağı vardır. OH tautomerde O-H...N molekül içi hidrojen bağı gözlenirken NH tautomerde N-H...O molekül içi hidrojen bağı gözlenmektedir. (III) yapısındaki gözlenen hidrojen bağı diğerlerinden farklı olarak iyonik yapıdadır ( $N^+ \text{-H} \dots O^-$ ).

*o*-Hidroksi Schiff bazlarında fotokromik ve termokromik özellikleriyle ilgili olarak proton transferi meydana gelir. Işık ya da ısı etkisiyle, tek bir kimyasal türün farklı soğurma spektrumlarına sahip iki durumu arasında tersine çevrilebilir renk değişimi olması mümkündür. Eğer bu değişim ışık etkisiyle oluyorsa fotokromizm, ısı etkisiyle oluyorsa termokromizm olarak adlandırılır (Hadjoudis, 2004).

Schiff bazları biyolojik aktiviteye sahiptirler. Bu nedenle kimya ve biyokimya alanında anti-bakteriyel, anti-oksidan ve anti-kanser özellikleri nedeniyle kullanılırlar.

## 5.2. Hidrojen Bağları

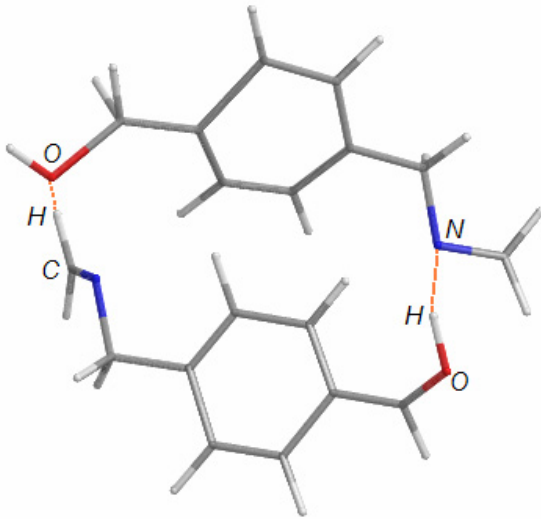
Bilinen hidrojen bağlarından başka elektronegatif atoma bağlı olmayan fakat çevresindeki atomlarca pozitifleştirilen hidrojen atomlarının O, F, N gibi atomlarla oluşturduğu bağlar da vardır. Bileşiklerde elektronegatif element bağ elektronlarını kuvvetli bir şekilde çeker. Bu nedenle hidrojen atomu kısmi pozitif yüklü hale gelir. Bir molekülün kısmi pozitif yüklü hidrojen atomu diğer molekülün elektronegatif atomundaki ortaklanmamış elektronla kuvvetli dipol-dipol etkileşmesi meydana getirir (bkz. Şekil 5.4). Bu etkileşme hidrojen bağı olarak adlandırılır.



Şekil 5.4. Molekül içi (solda) ve moleküller arası (sağda) hidrojen bağları

Hidrojen bağlarının oluşturduğu bazı özel yapılar vardır. Bu özel yapılar Graf setlerle tanımlanır (Bernstein, 1995). Graf set  $G_d^a(r)$  ile ifade edilir (bkz Şekil 5.5).

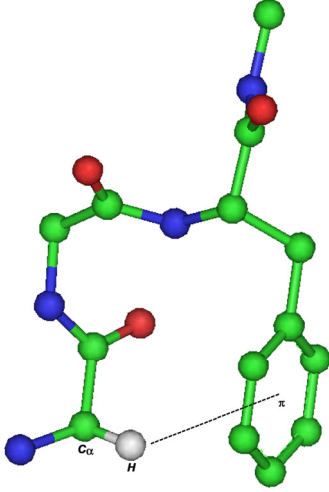
Burada  $G$ , hidrojen bağlarının oluşturduğu özel yapıyı ifade eder.  $S$  ve  $R$  olmak üzere iki türlü olabilir.  $S$  molekül içi hidrojen bağlarının oluşturduğu halkayı,  $R$  moleküller arası hidrojen bağlarının oluşturduğu dimeri ifade eder.  $d$  donör sayısına,  $a$  akseptör sayısına ve  $r$  halkayı oluşturan atomların sayısına karşılık gelir.



Şekil 5.5. Birbirine hidrojen bağıyla bağlanmış iki molekül. Grafset sembolü  $R_2^2(19)$  şeklindedir

### 5.3. $\pi$ -Halka (ring) etkileşmeleri (X-H... $\pi$ )

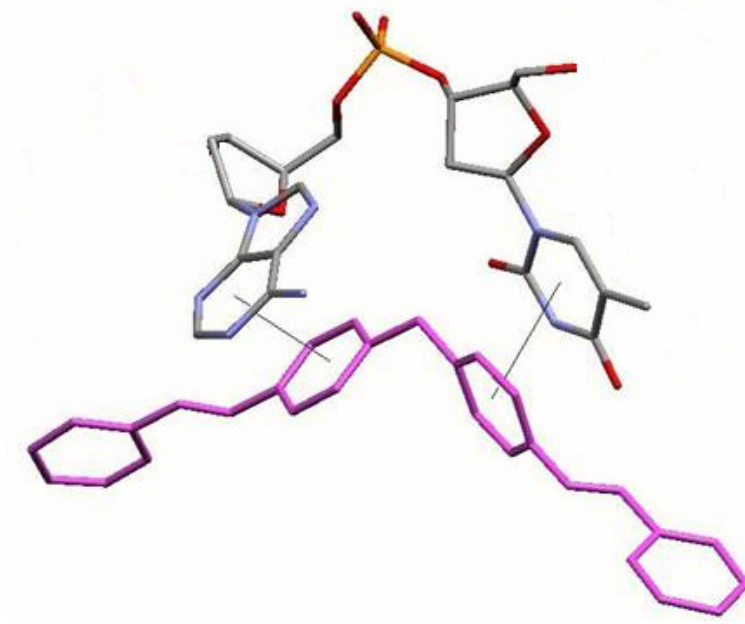
Elektronegatif olmayan bir X atomuna (X, genellikle karbondur) bağlı pozitifleştirilmiş bir hidrojen ile bir başka molekülün  $\pi$  sistemi arasında meydana gelen etkileşmedir. X-H... $\pi$  sisteminin oluşturduğu düzleme  $90^\circ$  açıyla bulunduğu anda meydana gelen etkileşme en fazla enerjiye sahip olacaktır.



Şekil 5.6. Bir molekülde C-H... $\pi$  etkileşmesi

#### 5.4. $\pi\cdots\pi$ Etkileşmeleri

$\pi\cdots\pi$  etkileşmeleri;  $\pi$  sistemlerinin birbirine yakın ve paralel olması durumunda gözlenen zayıf etkileşmelerdir ve çoğunlukla paketlenme etkileşmesi olarak kabul edilir. Bağ enerjisi sadece birkaç kCal/mol'dür.  $\pi\cdots\pi$  etkileşmelerinin en güçlü olduğu durum  $\pi$  sistemlerinin karşılıklı olduğu durumdur (bkz. Şekil 5.7.). Fakat bu etkileşmeler genellikle birkaç derecelik açılarla meydana gelir.



Şekil 5.7. İki molekül arasında halkaların  $\pi\cdots\pi$  etkileşmesi

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezde  $C_{14}H_{12}BrNO$  (I),  $C_{14}H_{12}BrNO$  (II),  $C_{13}H_9Br_2NO$  (III),  $C_{15}H_{12}NOF_3$  (IV) ve  $C_{17}H_{20}N_2O_4S$  (V) kristalleri incelendi. Bu kristaller, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında büyütüldü. Kristallere ait kırınım şiddeti verileri Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-Işınları Kristalografi Laboratuvarında bulunan STOE IPDS II kırınım metresinde  $0,71073\text{Å}$  dalga boylu  $MoK_{\alpha}$  X-ışınları kullanılarak elde edildi. Yapı çözümünde SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) yapı çözümü programı ile direkt metotlar uygulandı. Çözülen yapının arıtımında ise SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) programı kullanıldı. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için ORTEP-III (Farrugia, 1997), PLUTON (Spek, 1990) ve MERCURY yazılımları kullanıldı. Kırınım verilerini toplamak için 'STOE X-AREA (Stoe & Cie, 2002), hücre parametrelerinin arıtımı için STOE X-AREA (Stoe & Cie, 2002), kırınım verilerini düzenlemek için STOE X-RED (Stoe & Cie, 2002) programları kullanıldı.

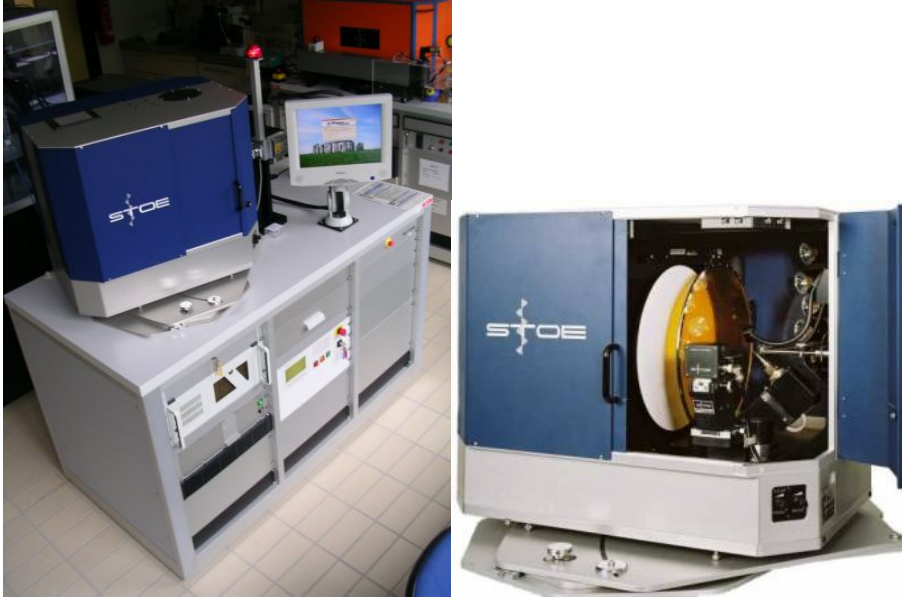
Gözlenen yansımalar  $I > 2\sigma(I)$  şartını sağlayan yansımalar kullanılarak yapı çözümüne başlandı. Çözüm ilk aşamasında hidrojen atomları haricinde diğer tüm atomların konumları bulunarak yapı arıtımına başlandı. Bu aşamada atomların konumlarının daha doğru belirlenmesi ve eksik atomların yerleştirilmesi için izotropik arıtım yapıldı. Hidrojen atomu haricinde diğer tüm atomların konumu belirlendikten sonra anizotropik arıtım yapıldı. Son olarak yapıda bulunması gereken hidrojen atomları Fark-Fourier haritasından ya da Riding Model kullanarak belirlenen atomlara bağlandı.

Yapılarda karşılaşılan özel durumlar her kristal için yapı çözümü ve arıtımı bölümünde ayrı olarak açıklandı.

### 6.1. STOE IPDS II Kırınımnetresi

Stoe Imaging Plate Diffraction System II (IPDS II) kristal yapıların verilerini elde etmek için tasarlanmış otomatik bir kırınımnetredir (Şekil 6.1.). Kullanılan karakteristik X-ışını  $\text{MoK}_\alpha$ 'dır. Bu kırınımnetrede kullanılan alan dedektörü görüntüleme tabakası (Imaging Plate) dir.

Alan dedektörlü STOE IPDS II kırınımnetresinde  $\varphi$  sabit tutulur ve  $w$  açısı değiştirilerek kırınımına uğrayan ışınların görüntü tabakasında kırınım deseni oluşturulması sağlanır ve bu işlem  $w$  açısının  $0-180^\circ$  arasındaki her değeri için tekrarlanır. Görüntü tabakasındaki kırınım deseni lazer ile taranarak okunur ve daha sonra görünür ışıkla görüntü tabakası silinir. Bu şekilde  $w$ 'nın tüm açıları için kırınım şiddetleri daha sonra işlenmek üzere kayıt edilir.



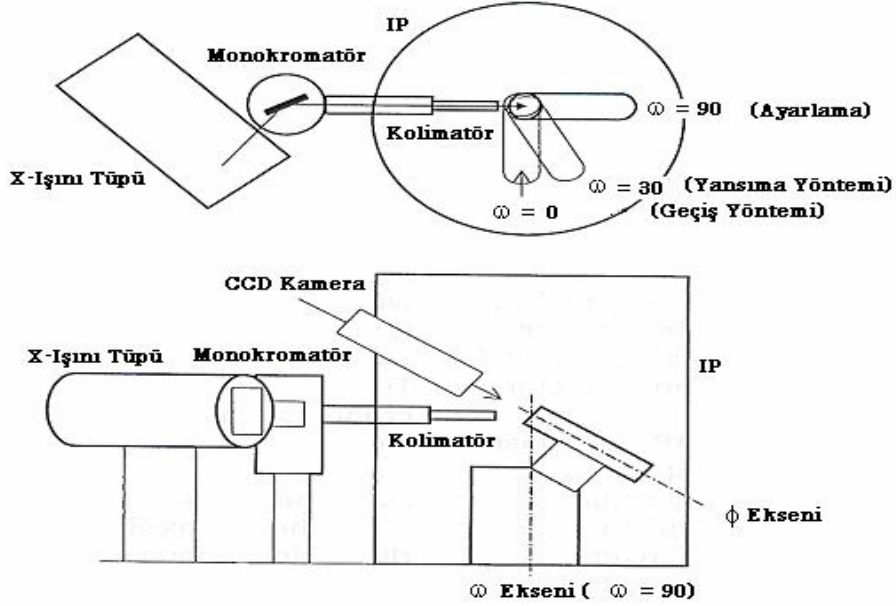
Şekil 6.1. STOE IPDS II kırınımnetresinin görünümü

Görüntünün oluşmasını sağlayan fiziksel olay “optik uyarımlı ışıldama”dır. Tabakadaki görüntüler He-Ne lazeriyle hassas bir şekilde taranır. Bu veriler belli bir zamanda integre edilip sayısallaştırarak bilgisayar sistemine aktarılır ve burada kartezyen koordinatlara dönüştürülür.

Kolimatör 0.5 mm. veya 0.8 mm. iç çaplı metal tüptür. Monokromatize edilmiş X-ışınlarının sapmalarını azaltır. Genelde tek kristal X-ışını kırınımında 0.5 mm iç çaplı

kolimatör kullanılır. Kristalin seçimi sırasında kristal boyutlarının kullanılan kolimatörün iç çapından daha büyük olmamasına dikkat edilmelidir.

Gonyometre kristalin farklı açılarda dönebilmesini sağlayan sistemdir. STOE IPDS II kırınım metresinde iki eksenli ( $\varphi$  ve  $\omega$ ) gonyometre kullanılır.



Şekil 6.2. İki eksenli gonyometre sisteminin geometrisi

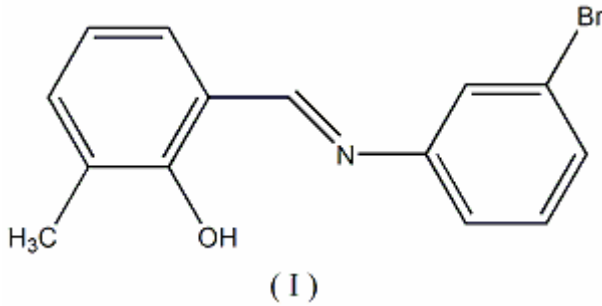
Şekildeki  $\omega$  eksenini,  $\omega$  çemberinin eksenini göstermektedir ve kristal bu düşey eksen etrafında  $0^\circ$  den  $180^\circ$  ye kadar dönebilir.  $\varphi$  çemberi,  $\omega$  çemberi üzerine vidalıdır ve  $\omega$  çemberine göre  $45^\circ$  eğimlidir. Gonyometre başlığı  $\varphi$  çemberine takılır.  $\varphi$  çemberi  $-360^\circ$  den  $+360^\circ$  ye kadar dönebilir (Şekil 6.2.).

## 6.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) Schiff Bazı Kristali

(E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol

### 6.2.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) Kristalinin Elde Edilişi

(E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol bileşiği, 20ml etanol içerisinde 3-Metilsalisilaldehit (0.1ml, 0.82mmol) ve 20ml etanol içerisinde 3-Bromanilin (0.14g, 0.82mmol) karıştırılarak 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı. X-ışını analizi için uygun kristal; oda sıcaklığında etanolün çözeltilerden buharlaştırılmasıyla elde edildi. (verim %59)



Şekil 6.3. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) molekülünün şematik gösterimi

### 6.2.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO kristalinin yapı çözümü ve arıtımı Bölüm 6'da anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 6.1'de verildi.



Çizelge 6.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

<b><u>Kristal Özellikleri</u></b>	
Kimyasal Formül	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	290.16
Erime Noktası (K°)	352–354
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Birim Hücre Parametreleri (Å, °) (8829 yansımadan elde edilmiştir)	a=6.2637(5), b=13.8902(11), c =14.3678(15) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z	1250.05(19) / 4
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1.542
Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	3.32 mm <sup>-1</sup>
Boyut(mm) / Biçim / Renk	0.57x0.46x0.33 / Prizma / Renksiz
<b><u>Veri Toplama</u></b>	
(Veriler Stoe IPDS-2 kırınımmetre sisteminde w taraması metodu ile toplandı.)	
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (MoK <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta_{\max}$ (°)	27.94
Ölçülen Yansıma Sayısı	8829
Bağımsız Yansıma Sayısı	2971, 2326 (I>2 $\sigma$ (I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.2044, T <sub>max</sub> =0.4505
R <sub>int</sub>	0.039
<b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>	
Arıtılan Yansıma Sayısı	2971
Parametre Sayısı	157
R	0.037
wR	0.081
S	1.04
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.31 / 0.24

Tüm hidrojen atomları riding model kullanılarak aromatik C-H için 0.93Å, Metil Karbonuna bağlı hidrojenler için 0.96Å, ve Oksijene bağlı hidrojen için 0.82Å olacak

şekilde yerleştirildi. Metil grubu iki durumlu ideal düzensiz (disorder) olarak sabitlendi ve yapı artırıldı.

Yapıda bulunan her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve  $U_{eş}(\text{Å}^2)$  değerleri Çizelge 6.2.'de verildi.

Çizelge 6.2.  $C_{14}H_{12}BrNO$  (I) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{eş}(\text{Å}^2)$  değerleri

Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C1	0.2580(6)	0.5167(2)	0.5925(2)	0.0396(7)
C2	0.1699(5)	0.4234(2)	0.6027(2)	0.0399(7)
C3	-0.0190(6)	0.4092(2)	0.6518(2)	0.0440(8)
C4	-0.1182(6)	0.4887(3)	0.6908(3)	0.0473(8)
C5	-0.0339(6)	0.5807(3)	0.6825(3)	0.0495(9)
C6	0.1508(6)	0.5948(2)	0.6340(3)	0.0469(7)
C7	0.4493(6)	0.5330(2)	0.5404(3)	0.0435(8)
C8	0.7369(5)	0.4828(2)	0.4469(2)	0.0384(7)
C9	0.8299(6)	0.5733(2)	0.4344(3)	0.0450(8)
C10	1.0163(6)	0.5799(2)	0.3838(3)	0.0471(8)
C11	1.1153(6)	0.5015(3)	0.3450(3)	0.0486(9)
C12	1.0205(6)	0.4123(3)	0.3573(3)	0.0526(9)
C13	0.8346(6)	0.4029(2)	0.4078(2)	0.0466(8)
C14	-0.1148(7)	0.3100(3)	0.6599(3)	0.0597(10)
N1	0.5495(5)	0.4660(2)	0.4983(2)	0.0425(6)
Br	1.14875(9)	0.70217(3)	0.37055(4)	0.0819(2)
O1	0.2672(5)	0.34620(18)	0.5654(2)	0.0553(7)
H2	0.382(9)	0.366(3)	0.533(3)	0.080(16)
H4	-0.2451	0.4802	0.7234	0.057
H5	-0.1031	0.6327	0.7100	0.059
H6	0.2065	0.6566	0.6283	0.056
H7	0.5031	0.5953	0.5371	0.052
H9	0.7672	0.6280	0.4598	0.054
H11	1.2417	0.5080	0.3116	0.058

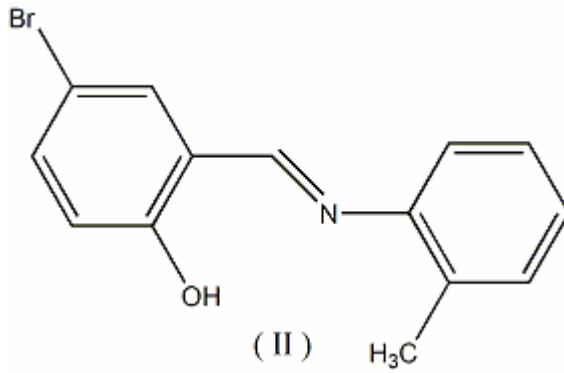
H12	1.0833	0.3580	0.3311	0.063
H13	0.7740	0.3423	0.4157	0.056
H14A	-0.0245	0.2644	0.6288	0.089
H14B	-0.2537	0.3096	0.6316	0.089
H14C	-0.1274	0.2929	0.7244	0.089
H14D	-0.2459	0.3136	0.6944	0.089
H14E	-0.0167	0.2683	0.6916	0.089
H14F	-0.1430	0.2850	0.5988	0.089

### 6.3. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) Schiff Bazı Kristali

(E)-2-[(2-Metilfenilimino)metil]-4-bromofenol

#### 6.3.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) Kristalinin Elde Edilişi

(E)-2-[(2-Metilfenilimino)metil]-4-bromofenol bileşiği, 20ml etanol içerisinde 5-Bromsalisilaldehit (0.05g, 0.25mmol) ve 20ml etanol içerisinde o-Toluidin (0.0268g, 0.25mmol) karıştırılarak 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı. X-ışını analizi için uygun kristal; oda sıcaklığında etanolün çözeltilerden buharlaştırılmasıyla elde edildi. (verim %95)



Şekil 6.4. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) molekülünün şematik gösterimi

#### 6.3.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 6.3’de verildi.

Çizelge 6.3. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

<b><u>Kristal Özellikleri</u></b>	
Kimyasal Formül	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BrNO
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	290.16
Erime Noktası (K °)	358-359
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P21/c
Birim Hücre Parametreleri (Å, °) (24664 yansımadan elde edilmiştir.)	a = 15.9411(9), b = 4.6126(2), c = 17.3171(11)
	α = γ = 90, β = 103.810(5)
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z	1236(6) / 4
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1.469
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	3.32
Boyut(mm) / Biçim / Renk	0.62x0.41x0.12 / Prizmatik iğne / Kırmızı
<b><u>Veri Toplama</u></b>	
(Veriler Stoe IPDS-2 kırınım metre sisteminde w taraması metodu ile toplanmıştır.)	
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (MoK <sub>α</sub> )
Θ <sub>max</sub> (°)	27.9
Ölçülen Yansıma Sayısı	24664
Bağımsız Yansıma Sayısı	5534, 2951 (I>2σ(I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.930, T <sub>max</sub> =0.985
R <sub>int</sub>	0.112
<b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>	
Arıtılan Yansıma Sayısı	5534
Parametre Sayısı	378
R	0.060
wR	0.169
S	1.02
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.17 / 0.20

Karbon atomlarına bağlı tüm hidrojen atomları Fark-Fourier haritasından geometrik olarak aromatik C-H bağ uzunluğu  $0.90(7)\text{\AA}$ – $0.99(5)\text{\AA}$  ve  $O1-H2=0.82\text{\AA}$  olacak Şekilde yerleştirildi ve serbest olarak artıldı.

Her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve  $U_{eş}(\text{\AA}^2)$  değerleri Çizelge 6.4’de verildi.

Çizelge 6.4. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

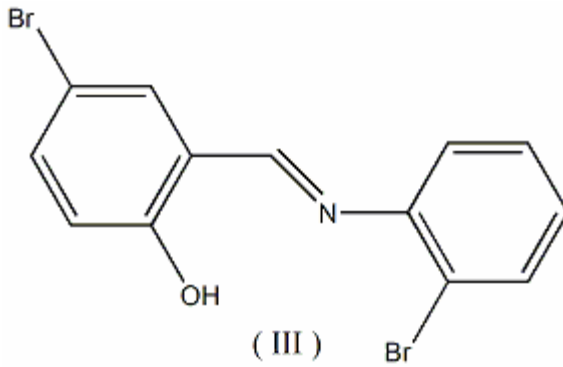
Atom	x	y	z	U <sub>eş</sub>
C1	0.31598(17)	-0.2187(6)	0.04504(16)	0.0415(6)
C2	0.25591(18)	-0.1290(7)	0.08768(18)	0.0467(7)
C3	0.2796(2)	0.0753(8)	0.1474(2)	0.0541(8)
C4	0.3613(2)	0.1895(7)	0.16663(19)	0.0522(8)
C5	0.42039(18)	0.0995(7)	0.12459(18)	0.0488(7)
C6	0.39913(19)	-0.0998(7)	0.06497(18)	0.0467(7)
C7	0.29367(18)	-0.4294(6)	-0.01845(18)	0.0450(7)
C8	0.19516(16)	-0.7492(7)	-0.10030(15)	0.0430(6)
C9	0.2517(2)	-0.8570(7)	-0.14363(19)	0.0495(7)
C10	0.2237(2)	-1.0512(8)	-0.2044(2)	0.0569(8)
C11	0.1392(2)	-1.1418(8)	-0.2232(2)	0.0616(9)
C12	0.0835(2)	-1.0392(8)	-0.1800(2)	0.0607(9)
C13	0.10944(18)	-0.8436(7)	-0.11768(19)	0.0496(7)
C14	0.0478(2)	-0.7341(12)	-0.0709(3)	0.0683(9)
N1	0.21934(14)	-0.5459(5)	-0.03763(14)	0.0438(6)
O1	0.17539(13)	-0.2372(6)	0.07175(15)	0.0622(6)
Br1	0.53401(2)	0.25748(10)	0.15163(2)	0.07044(15)
H2	0.172(3)	-0.358(10)	0.032(2)	0.086(14)
H3	0.241(2)	0.126(8)	0.172(2)	0.067(11)
H4	0.3777(18)	0.326(7)	0.2099(19)	0.051(9)
H6	0.4379(18)	-0.156(6)	0.0331(18)	0.047(8)
H7	0.3381(18)	-0.479(6)	-0.0466(17)	0.045(8)
H9	0.309(2)	-0.797(7)	-0.1303(19)	0.059(9)
H10	0.262(2)	-1.126(8)	-0.233(2)	0.072(11)
H11	0.118(2)	-1.265(8)	-0.264(2)	0.072(11)
H12	0.030(2)	-1.096(8)	-0.192(2)	0.069(11)
H14A	0.070(3)	-0.769(10)	0.013(3)	0.100(15)
H14B	0.038(3)	-0.523(11)	-0.077(3)	0.096(14)
H14C	0.000(3)	-0.826(9)	-0.086(2)	0.087(14)

#### 6.4. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO (III) Schiff Bazı Kristali

(E)-4-bromo-2-((2-bromofenilimino)metil)fenol

##### 6.4.1. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO ( III ) Kristalinin Elde Edilişi

(E)-4-bromo-2-((2-bromofenilimino)metil)fenol bileşiği, 20ml etanol içerisinde 5-Bromsalisilaldehit (0.05g, 0.25mmol) ve 20ml etanol içerisinde 2-Bromanilin (0.043g, 0.25mmol) karıştırılarak 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı. X-ışını analizi için uygun kristal; oda sıcaklığında etanolün çözültiden buharlaştırılmasıyla elde edildi (verim %83).



Şekil 6.5. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO (III) molekülünün şematik gösterimi

##### 6.4.2. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO (III) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 6.5’de verildi.



Çizelge 6.5. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>NO (III) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

<b><u>Kristal Özellikleri</u></b>	
Kimyasal Formül	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> NO
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	355.03
Erime Noktası (K°)	352–353
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	Pbca
Birim Hücre Parametreleri (Å, °) (9250 yansımadan elde edilmiştir.)	a=7.4557(3), b=11.9646(5), c=28.2361(10) α=β=γ=90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z	2518.79(17) / 8
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1.714
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	3.62
Boyut(mm) / Biçim / Renk	0.57x0.31x0.09 / Prizma / Kırmızı
<b><u>Veri Toplama</u></b>	
(Veriler Stoe IPDS-2 kırınım metre sisteminde w taraması metodu ile toplandı.)	
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (MoK <sub>α</sub> )
Θ <sub>max</sub> (°)	26.0
Ölçülen Yansıma Sayısı	9250
Bağımsız Yansıma Sayısı	2218, 1661 (I>2σ(I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.290, T <sub>max</sub> =0.730
R <sub>int</sub>	0.038
<b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>	
Arıtılan Yansıma Sayısı	2218
Parametre Sayısı	157
R	0.031
wR	0.074
S	1.03
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.38 / 0.26

Karbon atomlarına bağlı tüm hidrojen atomları fark Fourier haritasından geometrik olarak aromatik C-H bağ uzunluğu 0.90(7)Å–0.99 (5)Å ve O1-H2=0.82(6)Å

olacak şekilde yerleştirildi ve serbest olarak artırıldı. Her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve  $U_{eş}(\text{Å}^2)$  değerleri Çizelge 6.6'da verildi.

Çizelge 6.6.  $C_{13}H_9Br_2NO$  (III) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{eş}(\text{Å}^2)$  değerleri

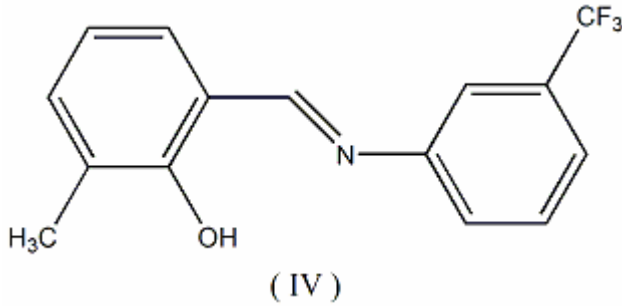
Atom	x	y	z	$U_{eş}$
C1	0.0875(6)	0.6486(4)	0.23001(17)	0.0477(10)
C2	0.1488(6)	0.5371(3)	0.23099(18)	0.0501(11)
C3	0.1833(7)	0.4858(4)	0.2741(2)	0.0573(12)
C4	0.1559(7)	0.5417(4)	0.3159(2)	0.0578(12)
C5	0.0933(6)	0.6512(4)	0.31502(18)	0.0547(12)
C6	0.0575(6)	0.7034(4)	0.27274(17)	0.0491(10)
C7	0.0547(6)	0.7062(4)	0.18585(18)	0.0518(11)
C8	0.0524(6)	0.7206(4)	0.10333(18)	0.0553(11)
C9	0.0971(8)	0.8329(5)	0.0993(2)	0.0677(15)
C10	0.0724(10)	0.8892(6)	0.0579(3)	0.0856(19)
C11	0.0032(10)	0.8343(6)	0.0195(3)	0.087(2)
C12	-0.0396(9)	0.7232(5)	0.0217(2)	0.0717(15)
C13	-0.0132(7)	0.6663(4)	0.06366(18)	0.0580(12)
Br1	0.05633(9)	0.72850(6)	0.37273(2)	0.0809(3)
Br2	-0.07831(10)	0.51404(5)	0.06690(2)	0.0850(3)
N1	0.0775(5)	0.6592(3)	0.14561(15)	0.0537(9)
O1	0.1752(5)	0.4782(3)	0.19110(15)	0.0658(10)
H2	0.156(8)	0.517(4)	0.168(2)	0.064(18)
H3	0.230(6)	0.409(4)	0.2753(15)	0.056(13)
H4	0.179(8)	0.510(4)	0.347(2)	0.078(17)
H6	0.012(7)	0.778(4)	0.2745(18)	0.066(15)
H7	0.009(6)	0.778(4)	0.1887(16)	0.048(12)
H9	0.146(7)	0.871(4)	0.1238(18)	0.061(15)
H10	0.110(9)	0.963(6)	0.057(2)	0.10(2)
H11	-0.019(10)	0.866(6)	-0.009(3)	0.11(2)
H12	-0.102(10)	0.686(6)	-0.004(3)	0.11(3)

### 6.5. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) Schiff Bazı Kristali

(E)-2-metil-6-[(3-(triflorometil)fenilimino)metil]fenol

#### 6.5.1. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) Kristalinin Elde Edilişi

(E)-4-bromo-2-((2-bromofenilimino)metil)fenol bileşiği, 20ml etanol içerisinde 3-metilsalisilaldehit (0.1ml 0.82mmol) ve 20ml etanol içerisinde 3-aminobenzotriflorid (0.13g 0.82mmol) karıştırılarak 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı. X-ışını analizi için uygun kristal, oda sıcaklığında etanolün çözeltilerden buharlaştırılmasıyla elde edildi (verim %62).



Şekil 6.6. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) molekülünün şematik gösterimi

#### 6.5.2. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 6.7’de verildi.

Çizelge 6.7. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

<b><u>Kristal Özellikleri</u></b>	
Kimyasal Formül	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NOF <sub>3</sub>
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	279.26
Erime Noktası (K°)	361–363
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay Grubu	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Birim Hücre Parametreleri (Å, °) (1809 yansımadan elde edilmiştir.)	a =6.1462(4), b=14.2873(8), c =14.8352(13) α=β=γ=90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z	1302.72(16) / 4
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1.424
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0.12
Boyut(mm) / Biçim / Renk	0.64x0.38x0.1/İnce düzlem/Açık Kahverenk
<b><u>Veri Toplama</u></b>	
(Veriler Stoe IPDS-2 kırınım metre sisteminde w taraması metodu ile toplanmıştır.)	
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (MoK <sub>α</sub> )
Θ <sub>max</sub> (°)	28.0
Ölçülen Yansıma Sayısı	12563
Bağımsız Yansıma Sayısı	1382 (I>2σ(I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.940, T <sub>max</sub> =0.989
R <sub>int</sub>	0.054
<b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>	
Arıtılan Yansıma Sayısı	1809
Parametre Sayısı	183
R	0.076
wR	0.257
S	1.13
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.56 / 0.64

Karbon atomlarına bağlı tüm hidrojen atomları riding model kullanılarak aromatik C-H bağ uzunluğu 0.93Å ve O-H=0.82Å olarak sabitlenerek arıtıldı. Ayrıca arıtım esnasında Flor atomlarının Karbon atomu etrafında rotasyonel düzensizlik

(disorder) gösterdi. Bu nedenle, SIMU ve DFIX komutunu kullanarak C-F bağ uzunluklarını sabitlendi, EADP komutuyla, anizotropik yer değiştirme parametrelerinin eşit olması, ISOR komutuyla flor atomlarının yaklaşık olarak izotropik yer değiştirme faktörlerine sahip olması sağlandı ve arıtım işlemi uygun değerlere gelene kadar arıtıma devam edildi. Her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve  $U_{eş}(\text{Å}^2)$  değerleri Çizelge 6.8'de verildi.

Çizelge 6.8. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eq</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
C1	0.2623(7)	0.4947(3)	0.5940(3)	0.0517(9)
C2	0.1767(7)	0.5864(3)	0.6013(3)	0.0526(9)
C3	-0.0192(8)	0.6022(3)	0.6485(3)	0.0600(11)
C4	-0.1198(8)	0.5266(3)	0.6884(3)	0.0624(11)
C5	-0.0406(8)	0.4364(3)	0.6819(3)	0.0619(11)
C6	0.1491(8)	0.4216(3)	0.6353(3)	0.0594(10)
C7	0.4560(7)	0.4760(3)	0.5434(3)	0.0537(9)
C8	0.7465(6)	0.5190(3)	0.4482(3)	0.0487(8)
C9	0.8360(7)	0.4299(3)	0.4367(3)	0.0530(9)
C10	1.0232(7)	0.4181(3)	0.3868(3)	0.0517(9)
C11	1.1236(7)	0.4940(3)	0.3455(3)	0.0573(10)
C12	1.0328(8)	0.5821(3)	0.3558(3)	0.0627(11)
C13	0.8490(8)	0.5941(3)	0.4062(3)	0.0575(10)
C14	1.1204(8)	0.3245(3)	0.3759(3)	0.0647(11)
C15	-0.1111(10)	0.6981(3)	0.6536(4)	0.0804(16)
F1A	1.3306(15)	0.3212(7)	0.3954(7)	0.0894(11)
F2A	1.1093(16)	0.2935(5)	0.2898(6)	0.0894(11)
F3A	1.0319(15)	0.2600(5)	0.4290(6)	0.0894(11)
F1B	1.3337(15)	0.3227(7)	0.3589(7)	0.0894(11)
F2B	1.0222(15)	0.2705(5)	0.3169(6)	0.0894(11)
F3B	1.1159(15)	0.2748(5)	0.4569(5)	0.0894(11)
N1	0.5574(6)	0.5394(2)	0.4993(2)	0.0535(8)
O1	0.2753(5)	0.6596(2)	0.5630(3)	0.0673(10)
H1	0.3906	0.6426	0.5405	0.101
H4	-0.2468	0.5367	0.7210	0.075
H5	-0.1142	0.3867	0.7086	0.074
H6	0.2039	0.3610	0.6311	0.071
H7	0.5103	0.4152	0.5427	0.064
H11	1.2494	0.4858	0.3116	0.069
H12	1.0975	0.6335	0.3282	0.075

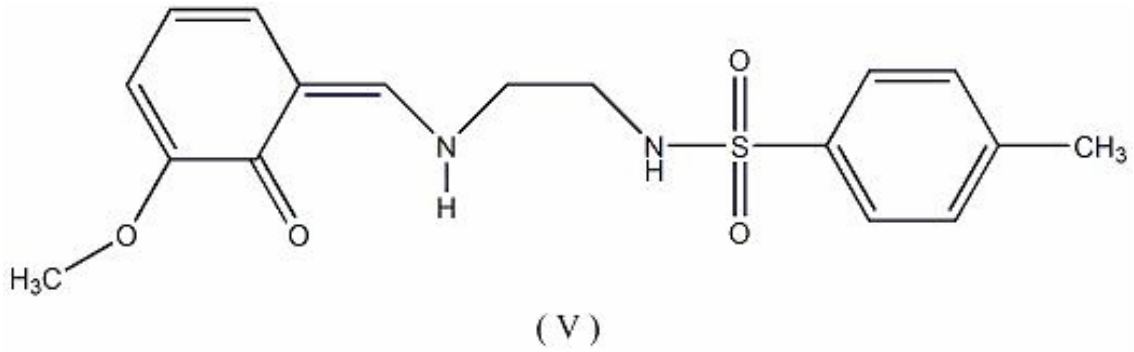
H13	0.7910	0.6538	0.4126	0.069
H15A	-0.1700	0.7152	0.5959	0.121
H15B	0.0016	0.7414	0.6699	0.121
H15C	-0.2244	0.6998	0.6981	0.121

### 6.6. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) Schiff Bazı Kristali

(Z)-N-(2-((5-metoksi-6-oksosiklohekza-2,4-dienilidene)metilamino)etil)-4-metil benzensülfonamid

#### 6.6.1 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) Kristalinin Elde Edilişi

(Z)-N-(2-((5-metoksi-6-oksosiklohekza-2,4-dienilidene)metilamino)etil)-4-metil benzensülfonamid bileşiği, 20ml etanol içerisinde 2-hidroksi-3-methoxy benzaldehid (o-Vanilin) (0.05g, 0.33mmol) ve 20ml etanol içerisinde N-(2-aminoetil)-4-methylbenzenesulfonamide (0.70g 0.33mmol) karıştırılarak 2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve soğumaya bırakıldı. X-ışını analizi için uygun kristal; oda sıcaklığında etanolün çözeltiden buharlaştırılmasıyla elde edildi (verim %72).



Şekil 6.7. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) molekülünün şematik gösterimi

#### 6.6.2 C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) Kristalinin Yapı Çözümü ve Arıtımı

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S kristalinin yapı çözümü ve arıtımı bu bölümün başında anlatılan işleyişe göre yapıldı. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 6.9'da verildi.



Çizelge 6.9. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) kristalinin verileri ve arıtım ayrıntıları

<b><u>Kristal Özellikleri</u></b>	
Kimyasal Formül	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	344.39
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Birim Hücre Parametreleri (Å, °) (4046 yansımadan elde edilmiştir)	a=7.0840(8), b=10.9393(13), c=12.1741(14), α= 80.328(9), β= 75.363(9), γ= 77.805(9)
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> ) / Z	885.62(18) / 2
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mgm <sup>-3</sup> )	1.306
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0.21
Boyut(mm) / Biçim / Renk	0.520 × 0.443 × 0.330 / Prizma / Sarı
<b><u>Veri Toplama</u></b>	
(Veriler Stoe IPDS-2 kırınım metre sisteminde w taraması metodu ile toplandı.)	
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (MoK <sub>α</sub> )
Θ <sub>max</sub> (°)	28.06
Ölçülen Yansıma Sayısı	22089
Bağımsız Yansıma Sayısı	2624, 2010 (I>2σ(I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> = 0.8969, T <sub>max</sub> = 0.9434
R <sub>int</sub>	0.085
<b><u>Verilerin Arıtılması</u></b>	
Arıtılan Yansıma Sayısı	4046
Parametre Sayısı	276
R	0.046
wR	0.120
S	1.01
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	-0.33 / 0.26

C16 ve C17 atomlarına bağlı metil hidrojenleri hariç tüm hidrojen atomları geometrik olarak bağlandı ve bağ uzunlukları 0.87(3)Å-0.99(3)Å olacak Şekilde arıtıldı. C16 ve C17 karbon atomlarına bağlı tüm hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanıldı (C-H=0.96Å).

Yapıda bulunan her bir atoma ait kesirsel koordinatlar ve  $U_{eş}(\text{Å}^2)$  değerleri Çizelge 6.10'da verildi.

Çizelge 6.10. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) kristalindeki atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>eş</sub>(Å<sup>2</sup>) değerleri

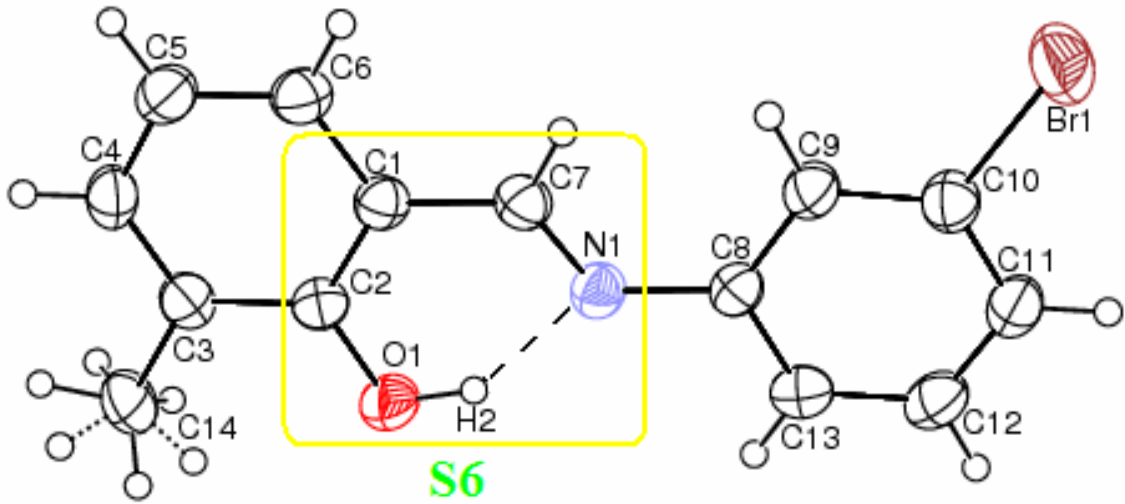
Atom	x	y	z	U <sub>eş</sub>
C1	0.1079(3)	0.36052(19)	0.65676(18)	0.0510(5)
C2	0.3028(3)	0.30611(17)	0.60160(16)	0.0462(4)
C3	0.3640(3)	0.17279(18)	0.63305(17)	0.0521(5)
C4	0.2366(4)	0.1032(2)	0.7083(2)	0.0664(6)
C5	0.0433(4)	0.1589(3)	0.7586(3)	0.0804(8)
C6	-0.0189(4)	0.2845(3)	0.7349(2)	0.0715(7)
C7	0.0434(3)	0.4920(2)	0.63898(19)	0.0523(5)
C8	0.0840(3)	0.70869(19)	0.5682(2)	0.0513(5)
C9	0.1243(3)	0.7606(2)	0.6659(2)	0.0518(5)
C10	0.3748(3)	0.55977(18)	0.84525(16)	0.0447(4)
C11	0.2675(3)	0.5458(2)	0.95767(19)	0.0566(5)
C12	0.2405(4)	0.4264(3)	1.0109(2)	0.0666(6)
C13	0.3181(4)	0.3210(2)	0.9560(2)	0.0632(6)
C14	0.4273(4)	0.3368(2)	0.8429(2)	0.0643(6)
C15	0.4544(4)	0.4553(2)	0.7877(2)	0.0559(5)
C16	0.2877(5)	0.1906(3)	1.0140(3)	0.0983(10)
C17	0.6381(5)	0.0012(2)	0.6166(3)	0.0862(9)
N1	0.1485(3)	0.57184(15)	0.57474(15)	0.0491(4)
N2	0.3365(2)	0.73771(16)	0.66263(15)	0.0481(4)
O1	0.4211(2)	0.37176(12)	0.52969(12)	0.0550(4)
O2	0.5572(2)	0.12958(14)	0.58366(14)	0.0667(5)
O3	0.3086(3)	0.79967(14)	0.85208(13)	0.0655(4)
O4	0.6309(2)	0.70157(15)	0.73807(14)	0.0604(4)
S1	0.41973(8)	0.70946(5)	0.77649(4)	0.04683(16)
H1	0.267(4)	0.537(2)	0.541(2)	0.066(7)
H2	0.420(3)	0.707(2)	0.603(2)	0.057(6)
H4	0.274(4)	0.024(3)	0.728(2)	0.071(7)
H5	-0.043(4)	0.110(3)	0.811(2)	0.089(9)
H6	-0.141(4)	0.319(3)	0.768(2)	0.074(8)

H7	-0.087(4)	0.526(2)	0.681(2)	0.064(7)
H8A	-0.054(3)	0.728(2)	0.5723(17)	0.052(6)
H8B	0.155(3)	0.743(2)	0.4973(18)	0.045(5)
H9A	0.057(4)	0.725(3)	0.739(2)	0.084(8)
H9B	0.076(4)	0.849(3)	0.658(2)	0.072(7)
H11	0.211(4)	0.618(2)	0.997(2)	0.073(8)
H12	0.163(4)	0.417(3)	1.091(3)	0.089(9)
H14	0.477(4)	0.274(2)	0.803(2)	0.070(8)
H15	0.519(3)	0.467(2)	0.711(2)	0.064(7)
H16A	0.3161	0.1784	1.0885	0.147
H16B	0.3750	0.1284	0.9689	0.147
H16C	0.1528	0.1822	1.0212	0.147
H17A	0.6363	-0.0108	0.6968	0.129
H17B	0.7721	-0.0184	0.5737	0.129
H17C	0.5600	-0.0532	0.6015	0.129

## 7. TARTIŞMA

### 7.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) Kristali

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO kristalinin moleküler yapısı Şekil 7.1’de gösterildiği gibidir. Daha önceki bölümde anlatıldığı gibi Schiff bazları iki tautomerik formda bulunmaktadır. (I) yapısı ilk arıtıldığında C7=N1 uzunluğu 1.273(3)Å ile çift bağ uzunluğuna, C2-O1 uzunluğu da 1.348(3)Å ile tek bağ uzunluğuna yakın değerler göstermiştir. Bu değerler literatürde yer alan 2-[2-(Hidroksimetil)feniliminometil]-fenol bileşiğindeki bağ uzunluklarıyla uyum içerisindedir [1.275(2)Å ve 1.354(2)Å] (Ersanlı, 2004).

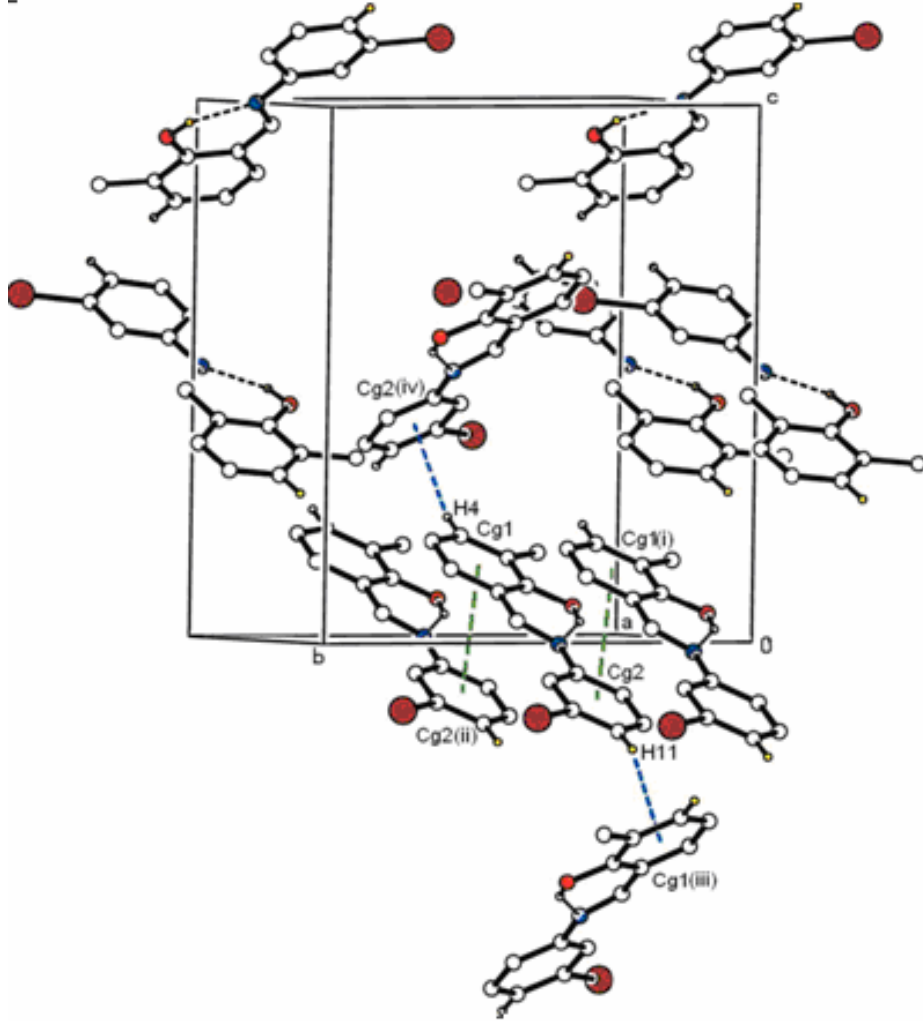


Şekil 7.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı. Sarı çerçeve, S(6) halka motifini, kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir.

Yapıda Schiff bazları için karakteristik olan O-H...N molekül içi hidrojen bağı gözlemlendi (Şekil 7.1). Bu molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifini oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra moleküller arası C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri paketlenmeye katkıda bulunmaktadır (Şekil 7.2).

Molekül içi hidrojen bağı 2.614(3)Å, 2-[2-(Hidroksimetil)feniliminometil]-fenol bileşiğindeki molekül içi hidrojen bağ uzunluğuyla uyum içerisindedir [2.614(2)Å; Ersanlı, 2004]. Molekülde Cg1 merkezi C1, C2, C3, C4, C5, C6 atomlarının oluşturduğu halkayı Cg2 merkezi C8, C9, C9, C10, C11, C12, C13 atomlarının oluşturduğu halkayı temsil etmektedir.  $\pi$ ... $\pi$  paketlenme etkileşimlerinde iki halka arasındaki mesafe Cg1-Cg2<sup>(ii)</sup>=Cg2-Cg1<sup>(i)</sup>=3.655(2)Å olarak belirlendi ve bu

etkileşmeler sahip oldukları simetriyle yapıyı [010] doğrultusunda paketlediği görüldü. C-H... $\pi$  etkileşmelerinin ve molekül içi hidrojen bağlarının ayrıntıları Çizelge 7.1’de verildi



Şekil 7.2.  $C_{14}H_{12}BrNO$  (I) kristalinin birim hücre istiflenmesi. Simetri kodları:  
(i)  $-x+1/2, -y+1, z+1/2$ ; (ii)  $-x-1/2, -y+1, z-1/2$ ; (iii)  $1+x, y, z$ ; (iv)  $x-1, y, z$ .

Çizelge 7.1. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H2...N1	0.92(6)	1.80(5)	2.613(5)	145(5)
C4-H4...Cg2 <sup>i</sup>	0.930	2.753	3.530(5)	141.79
C11-H11...Cg1 <sup>ii</sup>	0.930	2.711	3.524(5)	146.52

[simetri kodları; (i): -x+½, -y+1, z+½; (ii): -x-1/2, -y+1, z-1/2]

Moleküldeki iki benzen halkasının oluşturduğu düzlemler arasındaki açı 0.44(16)° olarak belirlendi. Bu düzlemsellik molekülün termokromik özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (I) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

<b>Bağ Uzunlukları</b>	
C1-C7	1.432(5)
C2-O1	1.345(4)
C7-N1	1.274(4)
C8-N1	1.406(4)
C10-Br1	1.899(3)
<b>Bağ Açıları</b>	
N1-C7-C1	123.0(3)
O1-C2-C1	120.8(3)
C7-N1-C8	122.6(3)
C2-O1-H2	109(3)
O1-C2-C3	118.3(3)
<b>Torsiyon Açıları</b>	
C2-C1-C7-N1	1.8(5)
C1-C7-N1-C8	179.7(3)
C6 C1 C7 N1	-177.3(4)

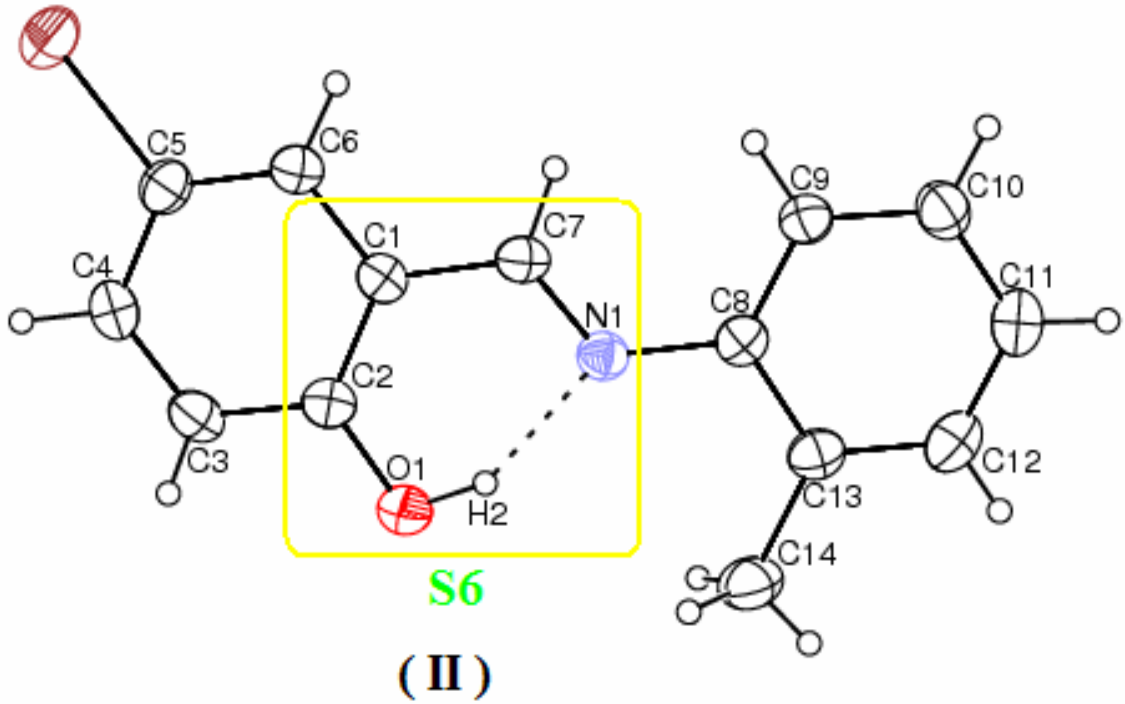
Pikler yerleştirilip arıtıma geçildiğinde olası bir ikizlenmeden kaynaklanan Flack parametresi uyarısı görüldü. Bu uyarıyı ortadan kaldırmak için 1236 Friedel çifti

arıtımdan önce birleştirildi. Flack parametresinin (Flack, 1983), arıtım sonundaki değeri 0.02(1)'dir ve bu değer kristalin rasemik ikiz olduğuna işaret etmektedir.



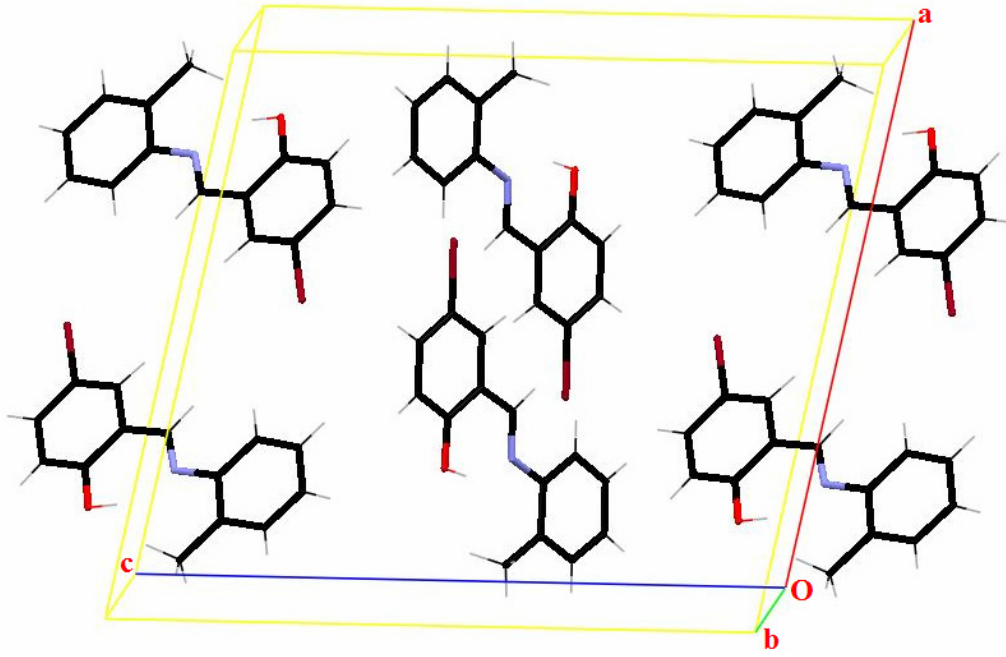
### 7.2. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) Kristali

(II) yapısı ilk arıtıldığında C1-C7, C7=N1, C2-O1 ve C8-N1 bağ uzunlukları sırasıyla 1.447(4)Å, 1.271(3)Å, 1.343(4)Å ve 1.417(4)Å enol-imin yapıya işaret etmektedir. C2-O1 mesafesi çift bağ uzunluğuna, diğer bağlar da tek bağ uzunluğuna yakın değerler göstermiştir. Bu değerler literatürde yer alan (E)-3-[(2-Florofenilimino)metil]benzen-1,2-diol bileşiğindeki bağ uzunluklarıyla uyum içerisindedir [1.447(2)Å, 1.285(2)Å, 1.355(2)Å ve 1.412(2)Å, Temel, 2007a].



Şekil 7.3. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

(I) Yapısına benzer biçimde (II) yapısında da Schiff bazları için karakteristik olan O-H...N molekül içi hidrojen bağı gözlemlendi (Şekil 7.2). Bu molekül içi hidrojen bağı S(6) halka motifini oluşturmaktadır.



Şekil 7.4.  $C_{14}H_{12}BrNO$  (II) kristalinin MERCURY programıyla çizilmiş birim hücre istiflenmesi

Molekül içi hidrojen bağı ( $2.596(3)\text{\AA}$ ) (E)-3-[(2-Bromofenil)iminometil]-benzen-1,2-diol bileşiğindeki molekül içi hidrojen bağı uzunluğuyla uyum içerisindedir [ $2.604(3)\text{\AA}$ , Temel, 2007b]. Kristal paketlenmesi van der Waals etkileşmesiyle sağlanmıştır. Molekül içi hidrojen bağının ayrıntıları Çizelge 7.3’de verilmiştir

Çizelge 7.3.  $C_{14}H_{12}BrNO$  (II) kristalindeki molekül içi hidrojen bağının geometrisi ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H2...N1	0.88(4)	1.79(4)	2.596(3)	151(5)

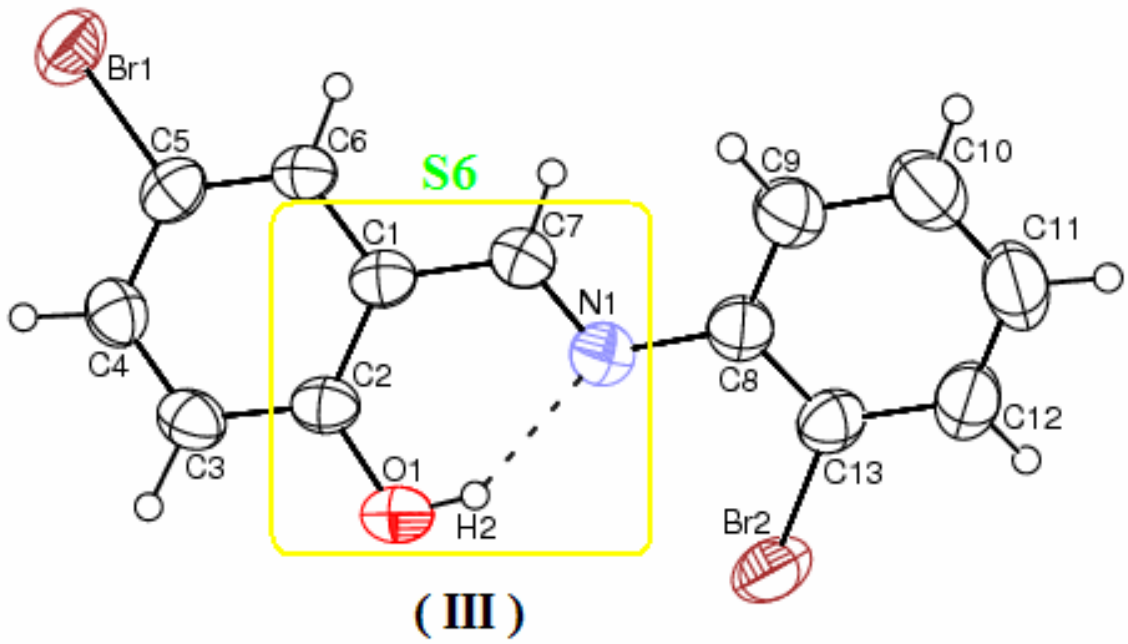
Moleküldeki iki benzen halkası arasındaki dihedral açı  $3.26(2)^\circ$ ’dir. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Çizelge 7.4’te verilmiştir.

Çizelge 7.4. C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrNO (II) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

Bağ Uzunlukları	
C1-C7	1.447(4)
C2-O1	1.343(4)
C7-N1	1.271(3)
C8-N1	1.416(4)
C5-Br1	1.904(3)
Bağ Açılıarı	
N1-C7-C1	121.8(3)
O1-C2-C1	121.4(3)
C7-N1-C8	123.1(2)
C2-O1-H2	106(3)
O1-C2-C3	118.9(3)
Torsiyon Açılıarı	
C2-C1-C7-N1	-1.1(4)
C1-C7-N1-C8	179.0(3)
C7-C1-C2-O1	0.6(4)

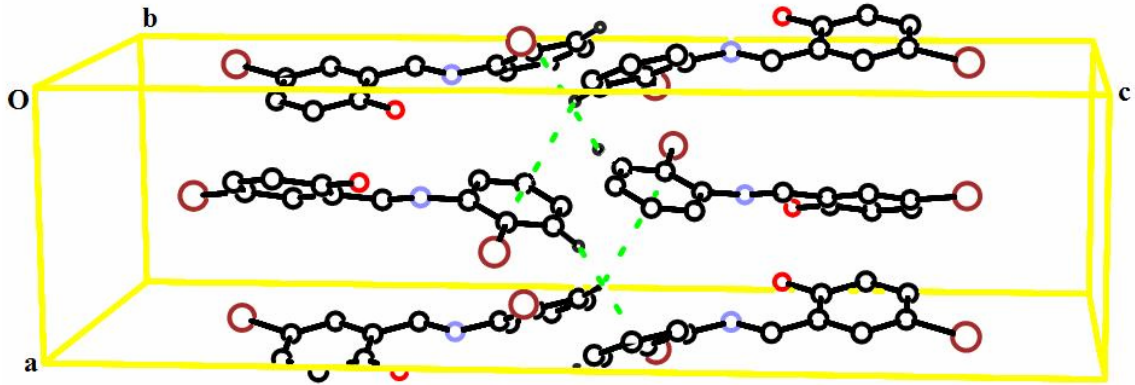
### 7.3. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NOBr<sub>2</sub> (III) Kristali

C1-C7, C7=N1, C8-N1 ve C2-O1 bağ uzunlukları [sırasıyla 1.445(7)Å, 1.289(6)Å, 1.413(6)Å ve 1.344(6)Å] (III) yapısının enol-imin tautomerik formda olduğunu göstermektedir. Bu bağ uzunlukları sırasıyla (E)-2-Metoksi-6-[(2-triflorometilfenilimino)metil]fenol [C1-C7 bağı 1.454(5)Å, C7=N1 bağı 1.270(5)Å, C8-N1 bağı 1.418(5)Å'dur] (Şahin, 2005) ve (E)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-benzen-1,2-diol [C2-O1=1.359(3)Å; Temel, 2007a] yapılarıyla uyumludur.



Şekil 7.5. C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NOBr<sub>2</sub> (III) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

Molekül içi hidrojen bağı 2.621(5)Å, [(E)-3-[2-(Triflorometil)feniliminometil]-benzen-1,2-diol [1.604 (3)Å; Temel, 2007b] bileşiğindeki molekül içi hidrojen bağ uzunluğuyla uyum içerisindedir. Molekülde Cg1 merkezi C8, C9, C9, C10, C11, C12, C13 atomlarının oluşturduğu halkayı temsil etmektedir ve C-H... $\pi$  etkileşmelerinin sahip oldukları simetriyle yapıyı ac düzlemi boyunca paketlediği görüldü. C-H... $\pi$  etkileşmelerinin ve molekül içi hidrojen bağlarının ayrıntıları Çizelge 7.5'de verilmiştir.



Şekil 7.6.  $C_{13}H_9NOBr_2$  (III) kristalinin ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

Çizelge 7.5.  $C_{13}H_9NOBr_2$  (III) kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0.82(5)	1.91	2.62(1)	145.4(3)
C4-H4...Cg2 <sup>(i)</sup>	0.97(6)	2.91	3.975(7)	136(5)

Simetri kodu: (i):x+1/2, -y+1/2, -z.

Molekül, benzen halkaları arasındaki  $5.13(10)^\circ$ lik açıyla yaklaşık düzlemseldir. Önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları Çizelge 7.6'da verilmiştir.

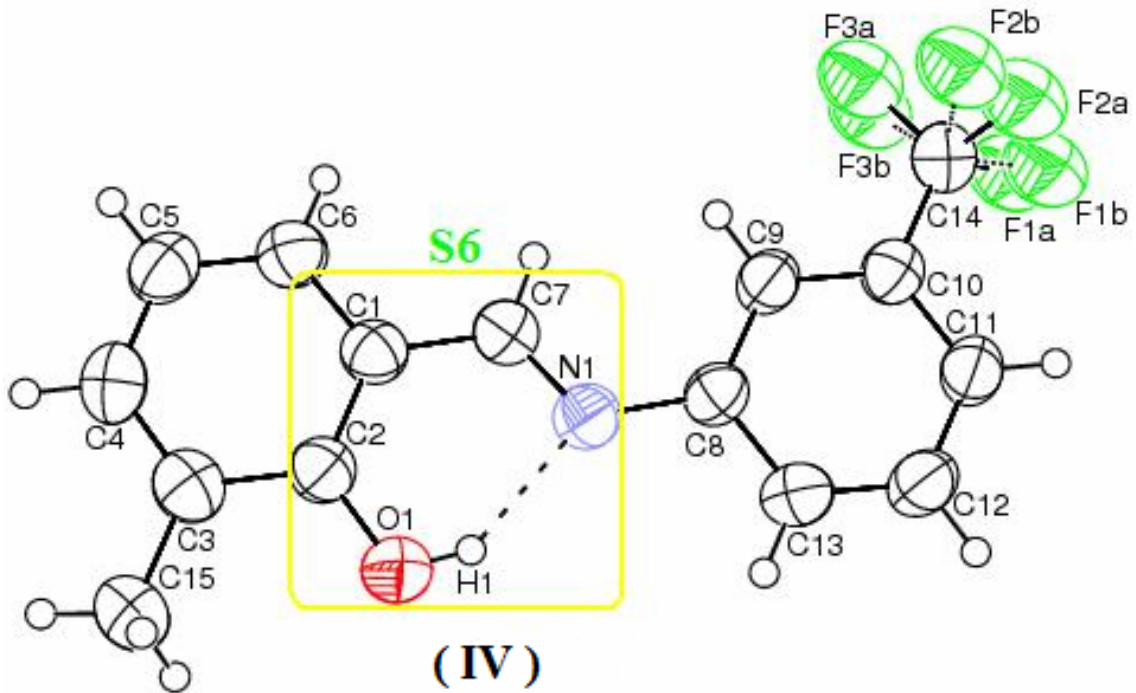
Çizelge 7.6.  $C_{13}H_9NOBr_2$  (III) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

Bağ Uzunlukları	
C1-C7	1.445(7)
C2-O1	1.344(6)
C7-N1	1.279(6)
C8-N1	1.414(6)
O1-H2	0.82(5)
C5-Br1	1.894(5)
C13-Br2	1.887(5)
Bağ Açıları	
N1-C7-C1	122.3(4)

O1-C2-C1	121.8(5)
C7-N1-C8	120.3(4)
C2-O1-H2	111(4)
O1-C2-C3	118.4(4)
Torsiyon Açılıarı	
C2-C1-C7-N1	0.7(7)
C1-C7-N1-C8	-176.8(4)
C9-C8-N1-C7	35.4(7)
C7-C1-C2-O1	-1.7(7)

#### 7.4. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) Kristali

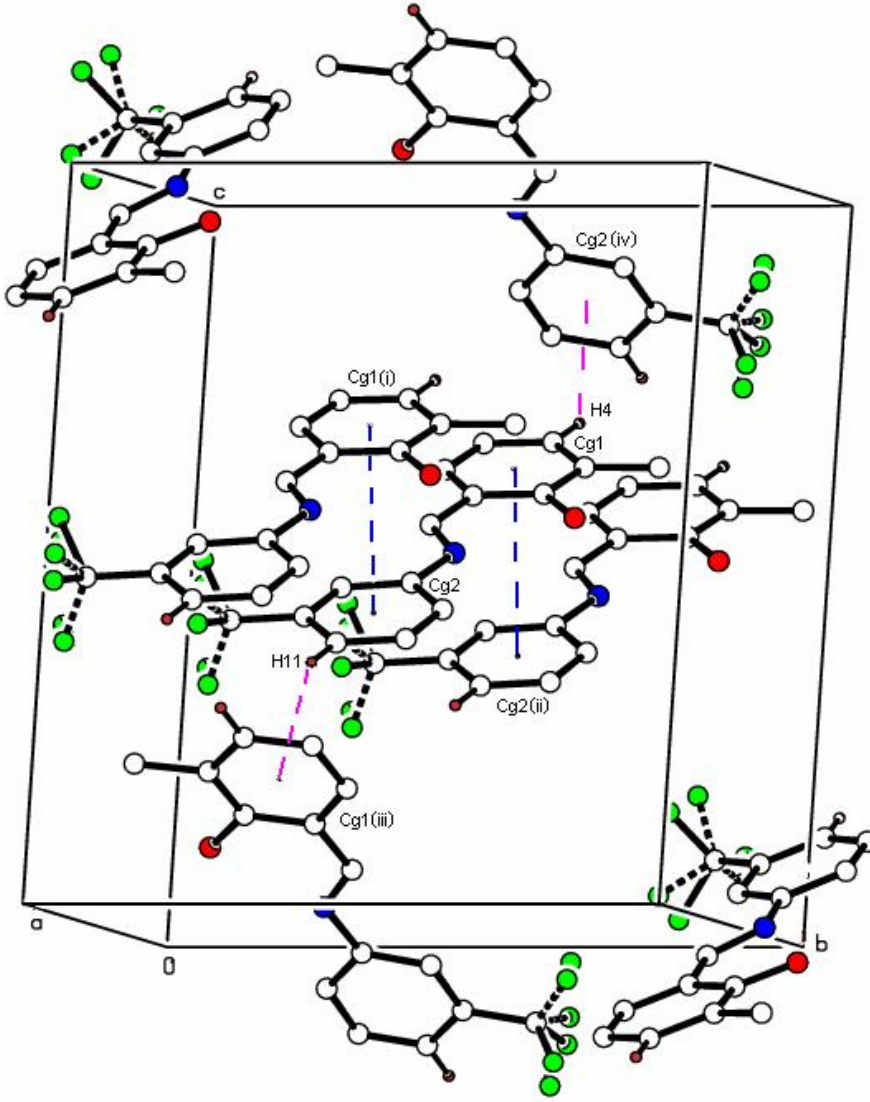
C1-C7, C7=N1, C2-O1 ve C8-N1 bağ uzunlukları, yapının enol-imin formda olduğu göstermektedir. Bu uzunluklar, sırasıyla 1.432(6)Å, 1.280(5)Å, 1.336(5)Å ve 1.417(5)Å'dur ve literatürde yer alan N-(3,5-Bis(triflorometil)fenil)salisilaldimin [sırasıyla C1-C7, C7=N1 ve C8-N1; bağ uzunlukları 1.439(4)Å, 1.276(4)Å ve 1.417(4)Å; Karadayı, 2003] ve (E)-2-Metoksi-6-[(2-triflorometilfenilimino) metil]fenol (C2-O1=1.346(4)Å, Şahin, 2005b) bileşikleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 7.7. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %40 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağı göstermektedir

Molekül içi hidrojen bağında O1-N1 bağ mesafesi (2.618(5)Å) 2-[2-(Hidroksimetil)feniliminometil]-fenol bileşiğindeki bağ mesafesiyle uyumludur [2.613(4)Å; Ersanlı, 2004].

Molekülde benzen halkalarının oluşturduğu düzlemler arasındaki dihedral açı, 2.24(23)°'dir.



Şekil 7.8.  $C_{15}H_{12}NOF_3$  (IV) kristalinin PLUTON programı kullanılarak çizilmiş birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası etkileşimleri göstermektedir. Etkileşme yapmayan hidrojenler gösterilmemiştir. [simetri kodları;(i):  $x+1,y,z$ ; (ii):  $x-1,y,z$ ; (iii):  $-x-3/2,-y+1,z+1/2$ ; (iv):  $-x+1/2,-y+1,z-1/2$ ]

Moleküller, C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşmeleriyle de üç boyutta paketlenmiştir. C1-C6 halkasındaki konjuge elektron, Cg1 merkezini; C8-C13 halkasındaki konjuge elektron Cg2 merkezini meydana getirmektedir. Bu iki  $\pi$  sistemi arasındaki meydana gelen  $\pi$ ... $\pi$  etkileşiminde merkezler arasındaki uzaklık  $Cg1-Cg2^{(i)}=3.726(3)\text{\AA}$  ve  $Cg2-Cg1^{(ii)}=3.726(3)\text{\AA}$ 'dur. Bu etkileşmeler birbirleriyle simetri ilişkilidir ve tabakaların [100] doğrultusu boyunca paketlenmesini sağlar. [(i)- $1+x,y,z$  ve (ii)  $1+x,y,z$ ]

Yüksek titreşim parametrelerine sahip bazı atomlar yapıda düzensizliğe (disorder) neden olmuştur. Parametreler incelendiğinde  $CF_3$  grubundaki Flor atomları rotasyonel düzensizlik göstermiştir. Çözüm olarak anizotropik yerdeğiştirme, termal



parametreler, bağ uzunlukları ve yer işgal faktörleri [0.494(5) ve 0.506(5)] iki durumlu olacak şekilde sabitlendi.

Şekil 7.8’de görülen moleküller arası etkileşimlerin detayları Çizelge 7.7’de verilmiştir. Atomların seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°) Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.7. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) kristalinde moleküller arası etkileşimlerin geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...N1	0.82	1.90	2.618(5)	145.9
C4-H4...Cg2 <sup>(iv)</sup>	0.93	2.91	3.667(5)	140
C11-H11...Cg1 <sup>(iii)</sup>	0.93	2.76	3.571(5)	146

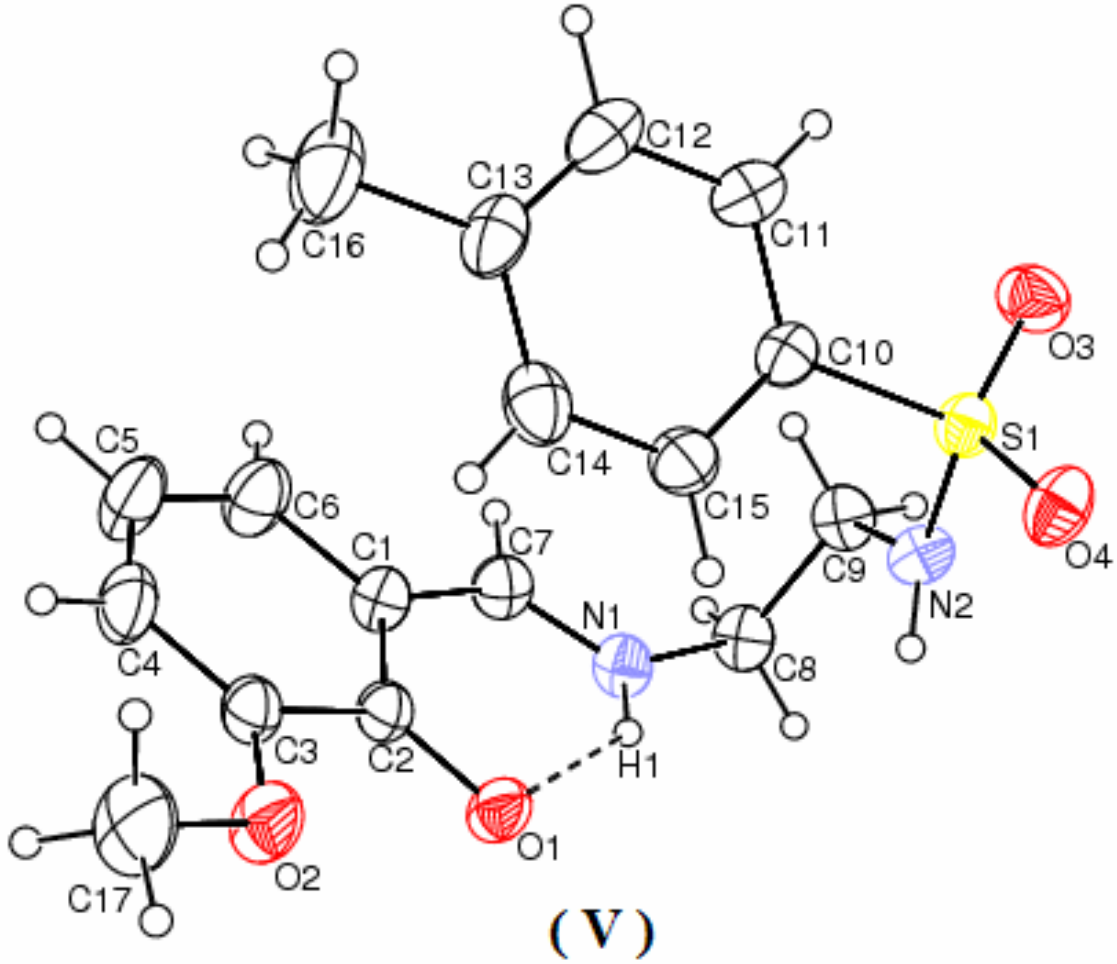
[simetri kodları;(i): (iii): -x-3/2,-y+1,z+1/2; (iv): -x+1/2,-y+1,z-1/2]

Çizelge 7.8. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>NOF<sub>3</sub> (IV) kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

Bağ Uzunlukları	
C1-C7	1.432(6)
C2-O1	1.335(5)
C7-N1	1.280(5)
C8-N1	1.417(5)
Bağ Açıları	
C2-C1-C7	121.4(4)
O1-C2-C1	121.6(4)
N1-C7-C1	122.7(4)
C7-N1-C8	121.9(3)
C2-O1-H1	109.5
Torsiyon Açıları	
C2-C1-C7-N1	-2.9(6)
C1-C7-N1-C8	-178.7(3)
C7-C1-C2-O1	-1.5(6)

### 7.5. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) Kristali

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) kristalinin moleküler yapısı Şekil 7.9a'da gösterildiği gibidir. Schiff bazlarının iki tautomerik formda bulunduğu Bölüm 5.1'de anlatıldı. (V) yapısında C2=O1, C7-N1, C8-N1 ve C1-C7 bağ uzunlukları sırasıyla 1.287(2)Å, 1.296(3)Å, 1.465(3)Å ve 1.411(3)Å'dür. Bu değerlere göre C2=O1 çift bağ; diğer bağlar tek bağ uzunluğuna yakındır. Bu bağ uzunlukları dikkate alındığında yapının keto-amin formda olduğu söylenebilir. Bu bağ uzunlukları daha önce incelenmiş olan (Z)-6- {[1,3-Dihidroksi-2-(hidroksimetil)propan-2-ylamino]metilen}-4-[(E)-(4- etilfenil)diazenil]-sikloheksa-2,4-dienon [1.292(7)Å, 1.295(7)Å, 1.482(7)Å, ve 1.416(8)Å; Şahin, 2005b] bileşiğindeki bağ uzunluklarıyla uyumludur.



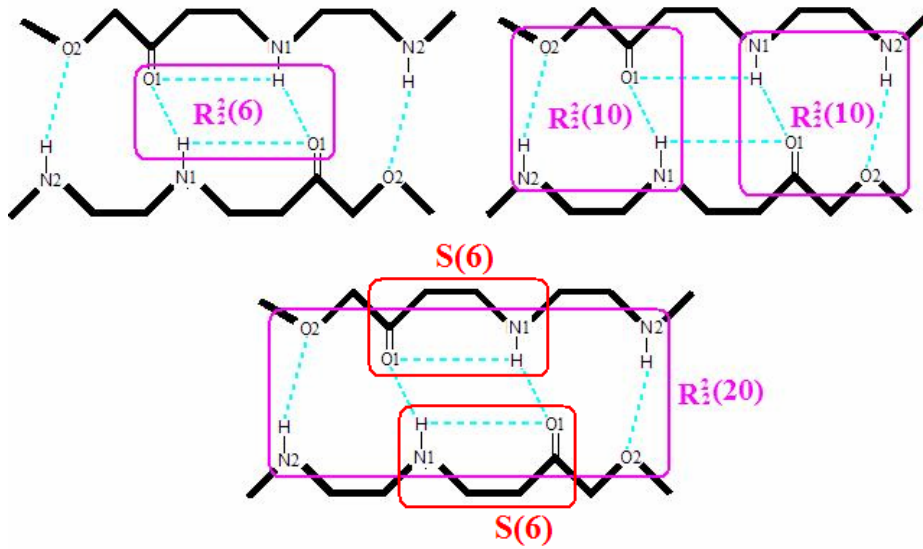
Şekil 7.9a. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (V) molekülünün ORTEP3 programı kullanılarak %30 olasılıklı çizilmiş bir diyagramı

C10, C11, C12, C13, C14, C15, S1, O3, O4 ve N2 atomundan oluşan grubun özel adı benzensulfonamittir (BSA). Bu gruptaki bağ uzunlukları 4-Metil-N-[2-(p-

tolilsulfonyl)-fenil]benzensulfonamid (Banerjee, 2000) yapısındaki bağ uzunlukları ile iyi uyum içerisindedir.

Şekil 7.9a'da görüldüğü gibi molekül C8, C9, N2 ve S1 atomlarında oluşan torsiyon nedeniyle U şeklindedir. İki halka arasındaki uzaklık  $4.328\text{\AA}$  ve oluşturdukları düzlemler arasındaki açı  $37.99(9)^\circ$  dir.

Diğer dört yapının aksine molekül N1 atomundaki bağa göre Z izomer olarak kristallenmiştir. E-Z ifadeleri, IUPAC tarafından bazı alkenleri adlandırmak için önerilmiştir. Aklenlerin geometrik izomerlerini adlandırırken geleneksel olarak –cis ya da –trans ifadeleri kullanılmaktadır. Fakat bazı durumlarda bu adlandırma yetersiz kalmaktadır. Bu durumda E-Z sistemi kullanılmaktadır. E-Z sisteminin genel işleyişi, çift bağın her iki ucuna bağlı grupların analizidir. Bura da önemli olan çift bağa bağlı grupların öncelik sırasidir. Eğer yüksek öncelikli gruplar çift bağın aynı tarafındaysa Z izomer, zıt tarafındaysa E izomer olarak adlandırılır. Şekil 7.9a'da görüldüğü gibi öncelikli gruplar aynı taraftadır.

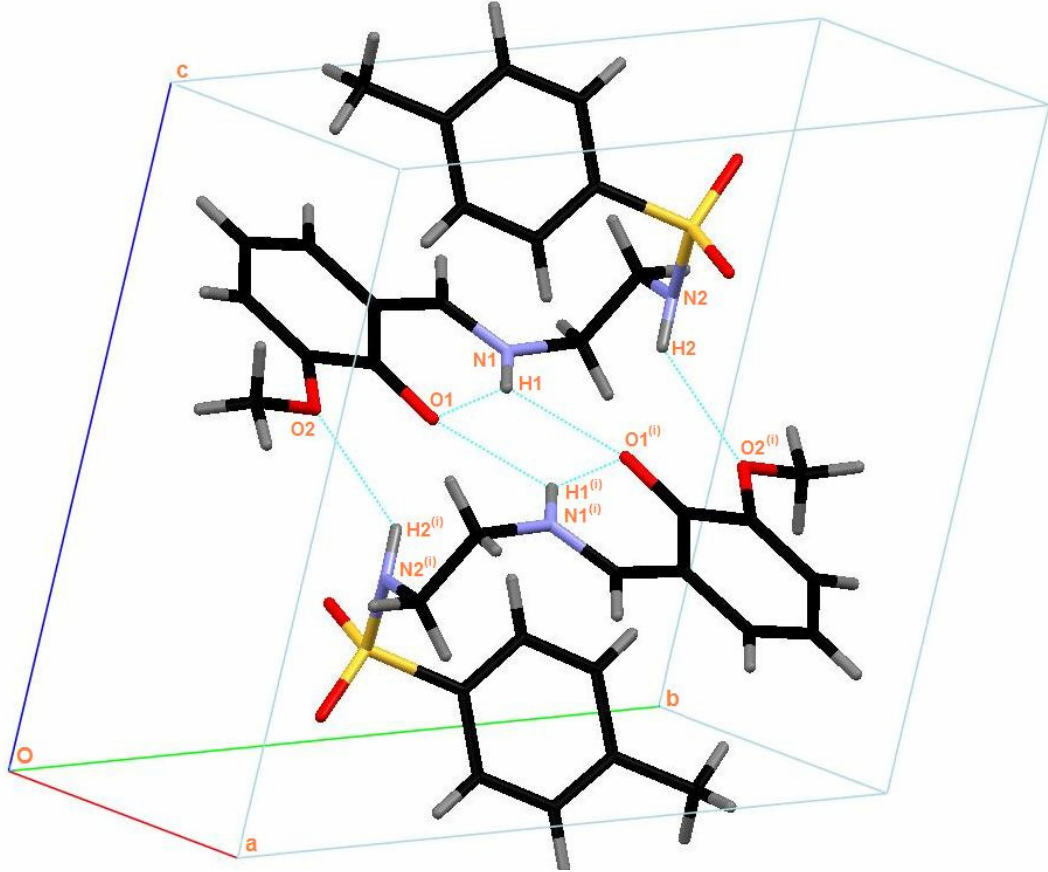


Şekil 7.9b.  $C_{17}H_{16}N_2O_4S$  (V) kristalinde hidrojen bağlarının oluşturduğu motifler ve sembolleri

Yapıda Schiff bazları için karakteristik olan molekül içi N-H...O hidrojen bağının yanı sıra moleküller arası N-H...O hidrojen bağları da gözlemlendi. Yapıdaki molekül içi hidrojen bağında N1...O1 uzaklığı  $2.627(5)\text{\AA}$ ; moleküller arası hidrojen bağlarında N1...O1 uzaklığı  $3.141(5)\text{\AA}$ , N2...O1 uzaklığı  $2.812(5)\text{\AA}$  ve N2...O2 uzaklığı

3.086(5)Å'dur. Hidrojen bağlarına ait detaylar Çizelge 7.9'da önemli bağ uzunlukları ve torsiyon açıları da Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Molekül içi bağ S(6) halka motifini oluştururken moleküller arası N-H...O hidrojen bağları  $R^2_2(20)$ ,  $R^2_2(10)$  ve  $R^2_2(6)$  dimerlerini oluşturmaktadır (Şekil 7.9b).



Şekil 7.10.  $C_{17}H_{16}N_2O_4S$  (V) kristalinin birim hücre istiflenmesi. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir

Çizelge 7.9.  $C_{17}H_{16}N_2O_4S$  (V) kristalindeki hidrojen bağlarının geometrisi (Å, °)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N1-H1...O1*	0.868	1.916	2.627	138.13
N1-H1...O1*	0.868	2.509	3.141	130.20
N2-H2...O1*	0.877	1.940	2.812	173.06
N2-H2...O2*	0.877	2.639	3.086	112.73

\*Simetri kodu:  $-x+1, -y+1, -z+1$

Çizelge 7.10. C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S kristaline ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°)

Bağ Uzunlukları	
C1-C7	1.411(3)
C2-O1	1.287(2)
C3-O2	1.366(3)
C7-N1	1.296(3)
C8-N1	1.465(2)
N2-H2	0.88(2)
N1-H1B	0.83(7)
O3-S1	1.432(2)
O4-S1	1.438 (2)
C10-S1	1.763(2)
N2-S1	1.599(2)
C9-N2	1.463(3)
Bağ Açılıarı	
O1-C2-C1	122.33(17)
C7-C1-C2	119.93(19)
C7-N1-C8	123.48(19)
N1-C8-C9	111.43(16)
N2-C9-C8	111.23(18)
C9-N2-S1	122.14(15)
N2-S1-C10	108.28(9)
O3-S1-C10	107.14(10)
O4-S1-C10	107.60(9)
O4-S1-N2	105.39(9)
O3-S1-N2	108.45(9)
O3-S1-O4	119.57(11)
C15-C10-S1	119.37(16)
Torsiyon Açılıarı	
C2-C1-C7-N1	-0.1(3)
C1-C7-N1-C8	-173.1(2)

C9-C8-N1-C7	82.2(3)
N1-C8-C9-N2	61.9(2)
C8-C9-N2-S1	-145.67(16)
C9-N2-S1-O3	-46.81(19)
C9-N2-S1-O4	-175.96(16)
C9 N2 S1 C10 69.13(18)	C9 N2 S1 C10 69.13(18)
O1 C2 C3 O2 3.2(3)	O1 C2 C3 O2 3.2(3)
C7 C1 C2 O1 -4.2(3)	C7 C1 C2 O1 -4.2(3)
C1 C2 C3 O2	-175.14(18)

## 8. SONUÇ

Bu çalışmada hepsi Schiff bazı olan; ortorombik  $P2_12_12_1$  uzay grubuna sahip (E)-2-[(3-Bromofenilimino)metil]-6-metilfenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), monoklinik  $P21/c$  uzay grubunda paketlenen (E)-2-[(2-Metilfenilimino)metil]-4-bromofenol ( $C_{14}H_{12}BrNO$ ), ortorombik  $Pbca$  uzay grubundaki (E)-4-bromo-2-((2-bromofenilimino)metil)fenol ( $C_{13}H_9Br_2NO$ ), yine ortorombik  $P2_12_12_1$  uzay grubuna sahip (E)-2-Metil-6-[(3-(triflorometil)fenilimino)metil]fenol ( $C_{15}H_{12}NOF_3$ ) ve son olarak P-1 uzay grubunda kristallenen (Z)-N-(2-((5-metoksi-6-oksosiklohekza-2,4-dienilidene) metilamino)etil) - 4-metil benzensulfonamid ( $C_{17}H_{16}N_2O_4S$ ) kistallerinin yapıları çözülmüştür.

( $C_{14}H_{12}BrNO$ ) (I) bileşiğinin Ortep3 çizimi ve birim hücre içindeki istiflenmesi Şekil 7.1. ve Şekil 7.2.'de gösterilmiştir. Molekülde C-C, C=N ve C-O bağ uzunluğu ve bağ açıları değerlerinin daha önce benzer bileşikler için yapılmış çalışmalarla uyum içinde olduğu gözlenmiştir (Ersanlı., 2004a) Bu değerler molekülün enol-imin yapıda olduğunu göstermektedir ve yaklaşık düzlemsel olan benzen halkaları (C1-C6 ve C8-C13) arasındaki dihedral açı  $0.44(16)^\circ$  dir. Yapı için karakteristik molekül içi O-H...N bağı dışında paketlenmeyi sağlayan C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimleri vardır. Seçilen bazı bağ uzunlukları ve hidrojen bağları ile ilgili bilgiler Çizelge 7.2. ve Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

$C_{14}H_{12}BrNO$  (II) bileşiğinin Ortep3 çizimi ve Mercury programıyla çizilmiş birim hücre istiflenmesi Şekil 7.3. ve Şekil 7.4.'te gösterilmiştir. C-C, C=N ve C-O bağ uzunluğu ve bağ açıları değerlerinin daha önce benzer bileşikler için yapılmış çalışmalarla uyum içerisindedir (Temel, 2007a). Bu değerler molekülün (I) molekülüne bezer biçimde enol-imin yapıda olduğunu göstermektedir ve yaklaşık düzlemsel olan benzen halkaları (C1-C6 ve C8-C13) arasındaki dihedral açı  $3.26(2)^\circ$  dir. Kristal paketlenmesi van der Waals etkileşmesiyle sağlanmıştır. Seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ve hidrojen bağı ile ilgili bilgiler Çizelge 7.4. ve Çizelge 7.3.'te verilmiştir.

$C_{13}H_9NOBr_2$  (III) bileşiğinin Ortep3 programıyla çizilmiş diyagramı ve birim hücre istiflenmesi Şekil 7.5. ve Şekil 7.6.'da gösterilmiştir. C-C, C=N ve C-O bağ uzunluğu ve bağ açıları değerlerinin daha önce benzer bileşikler için yapılmış çalışmalarla uyum içerisindedir (Temel, 2007a). Bu değerler molekülün (I) ve (II)

moleküllerine bezer biçimde enol-imin yapıda olduğunu göstermektedir ve yaklaşık düzlemsel olan benzen halkaları (C1-C6 ve C8-C13) arasındaki dihedral açı  $5.13(10)^\circ$  dir. Kristalde ac düzlemi boyunca paketlenmeyi sağlayan C-H... $\pi$  etkileşmeleri vardır. Seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ve hidrojen bağları ile ilgili bilgiler Çizelge 7.5. ve Çizelge 7.6.'te verilmiştir.

$C_{15}H_{12}NOF_3$  (IV) bileşiğinin Ortep3 programıyla çizilmiş molekül diyagramı ve Pluton programıyla çizilmiş paket diyagramı Şekil 7.7. ve Şekil 7.8.'de verilmiştir. Bağ açıları, bağ uzunlukları literatürde yer alan benzer çalışmalarla uyumludur (Karadayı, 2003, Şahin, 2005a ve Ersanlı, 2004). C8-C13 halkasında yer alan triflorometil grubundaki flor atomlarının yüksek titreşim parametrelerine sahip olması bir düzensizliğe işaret etmektedir. Arıtım işlemi sonunda  $CF_3$  grubunun rotasyonel düzensizlik göstermiştir. Molekül ilk üç yapıyla benzer olarak enol-imin yapıdadır. Molekül yaklaşık olarak düzlemseldir (dihedral açı  $2.613(4)^\circ$  dir). Yapı C-H... $\pi$  ve  $\pi$ ... $\pi$  etkileşmeleriyle 3 boyutta tabakalı olarak [100] düzlemi boyunca istiflenmiştir. Moleküller arası etkileşmelerin detayları Çizelge 7.7.'de, seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise Çizelge 7.8.'de verilmiştir.

$C_{17}H_{16}N_2O_4S$  (V) bileşiğinin moleküler diyagramının Ortep3 çizimi Şekil 7.9a.'da paket diyagramı ise Şekil 7.10.'da verilmiştir. C2=O1, C7-N1, C8-N1, C1-C7 bağ uzunlukları literatürde yer alan benzer çalışmalarla uyumludur (Şahin, 2005b). Sülfonamid grubuna ait bağ uzunlukları ise yine literatürdeki çalışmalarla oldukça iyi uyum içerisindedir (Banerjee, 2000). Ayrıca molekül, C8, C9, N2 ve S1 atomlarındaki torsiyon nedeniyle U şeklindedir. İki halka arasındaki uzaklık  $4.328\text{Å}$  ve aralarındaki torsiyon açısı  $37.99(9)^\circ$  dir. İlk dört yapıdan farklı olarak yapı keto-amin tautomerik formundadır. Kristal yapı moleküller arası hidrojen bağlarıyla sabitlenmiştir ve bu bağlar  $R^2_2(20)$ ,  $R^2_2(10)$  ve  $R^2_2(6)$  dimerlerini oluşturur. Moleküller arası etkileşmelerin detayları Çizelge 7.9.'da, seçilen bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları ise Çizelge 7.10.'da verilmiştir.



**KAYNAKLAR**

- Barkla, C.G. ve Collier, V. 1912, Philosophical Magazine, 23, pp. 987-997.
- Banerjee, S., Mukhorjee, A. K., Nandi, B., Kundu, N. G., Helliwell, M., 2000. Acta Cryst. C56, o1490-o1491.
- Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., Chang, N. L., 1995. Angew. Chem.Int. Ed. Engl. 34, 1555-1573.
- Buerger, M.J., 1940. National Academy of Sciences of the United States of America, 26, No. 11 pp. 637-642.
- Buerger, M. J., 1950, The Crystallographic Symmetries Determinable by X-Ray Diffraction, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 36, No. 5, pp. 324-329.
- Burnett, M. N., Johnson, C. K., 1996. ORTEPIII. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Cauchy, A., 1821, Oeuvres 2, III, p. 373.
- Calligaris, M., Randaccio, L., 1987. *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, (editör: G. Wilkinson), pp. 715–738.
- Caticha-Ellis, S., 2001, *Anomalous Dispersion of X-rays in Crystallography* University College Cardiff Press, Cardiff / UK.
- Cesur, A.F., 2004. *X-Işınları Kristalografisi*, (editör: M. Kabak), Bıçaklar Kitabevi, 235s., Ankara / Türkiye.
- Clegg, W., Blake, A.J., Gould, R.O., Main, P., 2001. *Crystal Structure Analysis*, (editör: W. Clegg), Oxford Univ. Press Inc., 265s., New York / ABD.
- Cochran, W., 1952, *Acta Cryst.* 5, 65-67.
- Dikici, M., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Basımevi, 1993, 276s., Samsun / Türkiye.
- Durlu, T.N., 1996. *Katıhal Fiziğine Giriş*, Zirve Ofset, 311s., Ankara / Türkiye.
- Drake, G.W.F., 2006, *Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* Springer Science Business Media Inc., 1506s,
- Ersanlı, C. C., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Erdönmez, A., 2004. Acta Cryst. E60, o264-o266.
- Farrugia, L., 1997. J. ORTEP3 for Windows, J. Appl. Crystallogr. 30, 565.
- Flack, H. D., 1983. Acta Crystallogr., Sect A 39, 876-881.
- Farrugia, L. J., 1999. J. Appl. Cryst., 32, 837–838.

- Giacovazzo, C., Monaco, H.L., Artioli, D., Viterbo, D., Ferraris, G., Gilli, G., Zanotti, G. ve Catti, M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, (editör: Giacovazzo, C), Oxford / England. 848s.
- Hadjoudis, E., Mavridis, I.M., 2004, Chem.Soc.Rev., 33, 579–588.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M., Mavridis, I. M., 1987. Tetrahedron, 43, 1345-1360.
- Harker, D., Kasper, J. S., 1948, Phases of Fourier Coefficient Directly From Crystal Diffraction Data. Acta Cryst., 1, 70-75.
- Karadayı, N., Gözüyeşil, S., Güzel, B., Büyükgüngör, O., 2003. Acta Cryst. E59, 161-163.
- Karle, J., Hauptman, H. 1950, The phases and magnitudes of the structure factors. Acta Cryst., 3, 258-261.
- Kittel, C., 1996. *Katıhal Fiziğine Giriş*, (çeviri: B. Karaoğlu) Güven Kitap Yay. Dağ. Ltd. Şti. 434s., İstanbul / Türkiye.
- Moustakali-Mavridis, I., Hadjoudis, E., Mavridis, A. 1978. Acta Cryst. B, 34, 3709-3715.
- Patterson, A. L. 1935, "A Direct Method for the Determination of the Components of Interatomic Distances in Crystals". *Zeitschrift für Kristallographie*, 90: 517–542
- Pizzala, H., Charles, M., Stone, W.E.E., Thevand, A., 2000, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 935–939.
- Sayre, D. (1952). The squaring method: a new method for phase determination. Acta Cryst., 5, 60-65.
- Schiff, H., 1869. Liebigs Annlen der Chemie, 150,197.
- Sheldrick, G. M. 1997, SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L., 1990. Acta Crystallogr., Sect. A, 46, C34.
- Stoe & Cie. 2002. X-AREA (Version 1.18) ve X-RED32 (Version 1.04). Stoe&Cie, Darmstadt, Germany.
- Stout, G. H., Jensen, L. H., 1989, *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons Ltd., NewYork / ABD.
- Şahin, O., Büyükgüngör, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, O., 2005a. Acta Cryst. E61, 1288-1290.
- Şahin, O., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, M., Büyükgüngör, O., 2005b. Acta Cryst. E60, o2076-o2078.
- Temel, E., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, O., Büyükgüngör, O., 2007a. Acta Cryst. E63, 374-376.

- Temel, E., Albayrak, Ç., Odabaşoğlu, O., Büyükgüngör, O., 2007b. *Acta Cryst.* E63, 1319-1320.
- Tilley, R.J., 2006. *Crystals and Crystal Structures*, John Wiley & Sons Ltd., 270s., West Sussex / England.
- Wallwork, S.C., 2001, *Introduction to the Calculation of Structure Factors*, University College Cardiff Press, Cardiff / UK.
- Woolfson, M. M. (1987). Direct Methods, *Acta Cryst.* A43, 593-612.
- Xu, X. -X., You, X. -Z., Sun, Z. -F., Wang, X. & Liu, H. -X. 1994. *Acta Cryst.* C50, 1169-1171.
- Zachariasen, W. H., 1952, *Acta Cryst.* 5, 68-73.

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Abdullah  
Doğum Yeri : AKKAYA  
Doğum Tarihi : 06.02.1980  
Medeni Hali : Bekar  
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

**Eğitim Durumu**

Lise : Sümer Lisesi (Kayseri) / 1997  
Lisans : Ondokuz Mayıs Üniv. / Fizik / 2003  
Tezsiz Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniv. / Fizik / 2005

İletişim Bilgileri : aakkaya@omu.edu.tr / aa.akkaya@hotmail.com  
Tel: 0555 551 33 44